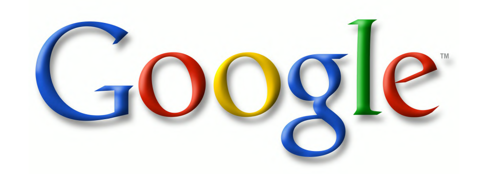


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/


LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C251 .N21s 1 STOR
Grundzuge der modernen Chemie : nach de
24503290100



LANE

MEDICAL LIBRARY

SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY 1885

LEVI COOPER LANE FUND

GRUNDZÜGE

DER

MODERNEN CHEMIE

NACH DER ZWEITEN AUFLAGE

VON

A. NAQUET'S PRINCIPES DE CHIMIE

DEUTSCH BEARBEITET UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. EUGEN SELL

ASSISTENTEN AM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT BERLIN.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE.

MIT VIELEN IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BERLIN, 1868.

VERLAG VON AUGUST HIRSCHWALD.

68. UNTER DEN LINDEN.

LANE LIBRARY

N21s
V.1
1868

Vorwort.

Wenige in der neueren Zeit erschienene Handbücher der Chemie dürften sich einer so wohlverdienten günstigen Aufnahme zu erfreuen gehabt haben, als das von A. Naquet im Jahre 1865 herausgegebene: **Principes de chimie fondée sur les Théories modernes.** Dass mit diesem Buche einem wirklich vorhandenen Bedürfnisse in der zweckmässigsten Weise entsprochen war, dürfte sich aus der Thatsache ergeben, dass schon nach kaum zwei Jahren eine zweite Auflage nöthig wurde.

Dieser, für ein streng wissenschaftliches Werk nicht eben allzu häufige Erfolg, sowie die eigene Anschauung von dem Werthe des Naquet'schen Buches gaben mir die Veranlassung, dasselbe dem deutschen Publikum durch eine Uebertragung näher zu bringen. Wenn ich bei dieser Uebertragung im Wesentlichen allerdings streng die Uebereinstimmung mit dem französischen Originale festgehalten habe, so habe ich dennoch, wo ich es für unabweislich hielt, mir Aenderungen und Kürzungen gestattet, oder

88175

andere Stellen durch mir zweckmässig erscheinende Zusätze erweitert. Maassgebend war mir dabei der Wunsch, das Werk den deutschen Verhältnissen anzupassen.

Die in dem vorliegenden Buche zur Anwendung gebrachte Nomenclatur ist zwar nicht neu, aber doch meines Wissens noch in keinem anderen Lehrbuche der Chemie mit Consequenz durchgeführt. Ich weiss sehr wohl, dass diese Nomenclatur noch mancher Abänderung bedürfen wird, ehe es ihr gelingt, allen Ansprüchen der Wissenschaft in vollkommner Weise zu genügen, indess hoffe ich, dass eine von allen Anhängern der modernen Theorien getheilte Bestrebung sie diesem Ziele zuführen wird.

So möge denn das Werk in seiner gegenwärtigen Gestalt zu einer solchen Bestrebung anregen und nicht blos die nachsichtige Beurtheilung, sondern auch die thatkräftige Theilnahme des dabei interressirten Publikums in Anspruch nehmen.

Berlin, im März 1868.

Sell.

Grundzüge der Chemie.

I.

Allgemeiner Theil.

Einleitung.

Ein Blick auf unsere Umgebung zeigt uns eine Menge von Gegenständen in unendlicher Verschiedenheit, die wir unter dem gemeinsamen Namen Körper zusammenfassen.

Das, woraus diese Körper bestehen, nennen wir Materie, Substanz, Stoff. Wenn wir nun auch allgemein die Materie als die Gesammtheit alles sinnlich Wahrnehmbaren erklären können, so verstehen wir streng genommen unter diesem Namen doch nur den Inbegriff aller den Körpern gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften. Materie (Substanz, Stoff) ist eine Abstraction, für unsere Sinne giebt es nur Körper.

Wir denken uns die Körper entstanden durch die Aneinanderlegung unendlich kleiner Massentheilchen, Moleküle genannt, die sich, in gewissen Entfernungen von einander, durch das Spiel beständiger Anziehung und Abstossung im Gleichgewicht erhalten.

Zu einer solchen Annahme der Discontinuität der Materie sind wir durch eine Reihe bei allen Körpern wahrnehmbarer Erscheinungen berechtigt; denn sie allein ermöglicht uns das Verständniss der allen Körpern gemeinsam zukommenden Eigenschaft der Porosität,

ebenso wie sie uns die Fähigkeit der Körper erklärt, durch gewisse Einflüsse ihre räumliche Ausdehnung, (Volumen), ja sogar ihren Aggregatzustand zu verändern.

Unsere Reflexion geht übrigens bei dieser Theilung der Materie noch einen Schritt weiter. Durch gewisse Kräftewirkungen können wir fast immer die Moleküle in noch kleinere thätige Massen überzugehen zwingen, und diese kleinsten activen Theilchen nennen wir Atome.

In manchen Ausnahmsfällen sind die Moleküle keiner weiteren Theilung fähig, für diese fällt der Begriff Atom und Molekül zusammen.

Die Gesammtheit aller Körper, die ganze Körperwelt nennt man Natur. Das Studium der Natur ist die Aufgabe der Naturwissenschaften. Sie zerfallen zunächst in zwei Hauptabtheilungen.

Ein Theil dieser Wissenschaften stellt sich die Aufgabe, entweder die lebenden, organisirten Körper zu studiren, an ihnen die Gesetze des Lebens zu untersuchen, ohne dabei solche Eigenschaften zu berücksichtigen, die den lebenden Körpern als Stoff schon an und für sich zukommen, oder die leblosen nur mit Rücksicht auf ihr Vorkommen in der Natur, ihre äusseren Eigenschaften zu betrachten, ohne jene Veränderungen zu beachten, welche sie durch den Einfluss äusserer Kräfte erleiden.

Ein anderer Theil dieser Wissenschaften nimmt die leblosen, nicht organisirten Körper zum Gegenstand seiner Forschungen, und betrachtet sowohl ihre äusseren Eigenschaften als die Veränderungen, die sie durch von Aussen auf sie einwirkende Kräfte erleiden können. Er zieht die lebenden Körper nur in sofern in sein Bereich, als sie ihm einen Gegenstand zum Studium der ihnen schon als Stoff an und für sich zukommenden Eigenschaften darbieten.

Die erste Klasse dieser Wissenschaften begreift man unter dem Namen der beschreibenden Naturwissenschaften, — Naturgeschichte, — während man die letzteren als physikalische Wissenschaften oder Naturlehre bezeichnet.

Die physikalischen Wissenschaften zerfallen in zwei Doctrinen: die Physik und die Chemie. Die Physik stellt sich das Studium derjenigen Gesetze der Erscheinungen zur Aufgabe, die durch die Einwirkungen äusserer Kräfte hervorgebracht werden, ohne dass dabei die Körper eine stoffliche Veränderung erleiden; die Chemie dagegen untersucht die Gesetze der Erscheinungen, mit welchen eine stoffliche Veränderung der Körper verbunden ist.

Stofflich sind die Körper nicht verändert, wenn die bei ihnen eintretenden Erscheinungen keine Veränderung der Moleküle zur Folge haben; wenn weder die Zahl der Atome, aus denen sie zusammengesetzt sind, noch deren gegenseitiger Abstand verändert wurde, auch die Art ihrer Gruppirung und ihre Natur dieselbe blieb.

Stofflich, in seiner inneren Constitution modificirt ist ein Körper dann, wenn seine Moleküle eine andere Natur angenommen, seine Atome in der Zahl, dem Abstand und der Gruppirung eine Umänderung erlitten haben.

Alle jene Erscheinungen, bei welchen das Molekül unberührt oder unverändert bleibt, gehören in das Gebiet der Physik, alle jene dagegen, in welchen das Molekül in sich eine gewisse Veränderung erfährt, gehören in jenes der Chemie.

Ein Beispiel möge diese beiden Reihen von Erscheinungen erläutern.

Weiches Eisen wird durch die Wirkung des electrischen Stromes zum Magnet; unterbricht man den Strom, so verliert es unter Wiederannahme aller seiner früheren Eigenschaften seinen Magnetismus vollständig, seine Moleküle haben keine Umänderung erlitten. Die dem Eisen für einige Zeit mitgetheilte Eigenschaft des magnetisch Seins hat auf seine innere Beschaffenheit, seinen Stoff keine Wirkung gehabt; die Erscheinung gehört dem Gebiete der Physik an.

Erhitzt man dagegen ein Stück Phosphor unter Luftabschluss hinreichend lange bis auf eine Temperatur von 240°, so wird der vorher gelblichweisse, durchscheinende, sehr entzündliche und in gewissen Lösungsmitteln auflösliche Körper roth, undurchsichtig, schwer entzündlich und in denselben Lösungsmitteln unlöslich. Er behält diese Eigenschaften auch nach dem Erkalten. Die hier bei dem Phosphor durch den Einfluss der Wärme hervorgebrachte Veränderung hängt mit seiner inneren Natur, mit seinem Stoff zusammen; es ist eine Erscheinung aus dem Gebiete der Chemie.

Die Chemie theilt alle Körper in zwei grosse Klassen, in einfache und zusammengesetzte.

Einfache Körper, Elemente, sind diejenigen, aus welchen man bis jetzt keine andere, als immer nur eine und dieselbe Art von Stoff darzustellen vermocht hat.

Zusammengesetzte Körper sind diejenigen, welche man in mehrere Stoffe von verschiedenen Eigenschaften zu zerlegen im Stande war.

Der Begriff „einfacher Körper“ ist übrigens kein unbedingter.

Körper, welche heute als einfache gelten, können morgen als zusammengesetzte erkannt werden.

Die zusammengesetzten Körper können ein willkürliches Gemenge mehrerer einfacher sein, oder sie sind das Ergebniss der Verbindung mehrerer einfacher Stoffe in bestimmten Verhältnissen.

Man unterscheidet diese beiden Arten von zusammengesetzten Körpern durch folgende Hauptkennzeichen:

1. Bei einem „Gemenge“ kann sich jedes Element in irgend welchem quantitativen Verhältniss zu dem anderen befinden. In den „Verbindungen“ ist das Verhältniss, in welchem die Mengen der einzelnen Körper zu einander stehen, ein ganz bestimmtes.

2. In einem „Gemenge“ behalten alle Elemente die ihnen ursprünglich zukommenden Eigenschaften. Nach Eintritt einer chemischen „Verbindung“ verliert jedes Element die ihm eigenthümlichen Eigenschaften, um in einen neuen, mit neuen Eigenschaften begabten Körper überzugehen.

Schwefel ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisen wird von dem Magnet angezogen. Mengt man Eisen und Schwefel als Pulver zusammen, (was in jedem beliebigen Verhältniss geschehen kann), so werden Eisen wie Schwefel ihre Eigenschaften beibehalten. Durch den Magnet lässt sich dann immer noch das Eisen vom Schwefel trennen, ebenso wie die Trennung des Schwefels vom Eisen durch die Auflösung des ersteren in Schwefelkohlenstoff ermöglicht wird.

Erhitzt man nun dieses pulverförmige Gemenge, so hat zwischen seinen beiden Bestandtheilen eine chemische Einwirkung statt. Die Masse nimmt unter Erglühen eine schwarze Farbe an, und geht in ein Produkt mit ganz neuen Eigenschaften über. Das in ihm enthaltene Eisen wird nicht ferner vom Magnet angezogen, eben so wenig lässt sich jetzt der darin vorhandene Schwefel durch Schwefelkohlenstoff lösen.

Vor der Einwirkung der Wärme hatten wir es mit einem einfachen Gemenge zu thun, nach dem Erhitzen mit einer chemischen Verbindung nach ganz bestimmten Verhältnissen. Hat man die Verhältnisse, nach welchen sich Schwefel und Eisen erfahrungsmässig verbinden, nicht eingehalten, so bleibt ein Ueberschuss des in zu grosser Menge angewandten Elementes unverbunden zurück.

Das Stattfinden einer chemischen Verbindung ist von ganz bestimmten Erscheinungen begleitet. Es wird dabei stets Wärme und

wahrscheinlich auch immer Electricität frei; häufig beobachtet man dabei Lichterscheinungen und nicht selten Contraction des Gemisches.

Damit sich zwei Körper zusammen verbinden können, müssen sie sich berühren. Dies ist eine unerlässliche Bedingung. Je mehr Berührungspunkte sie unter sich haben, desto leichter geht ihre Verbindung vor sich. Man lässt daher feste Substanzen, die man mit einander zu verbinden wünscht, am besten als Pulver oder in Auflösungen auf einander wirken.

Wenn die unmittelbare Berührung zweier Körper auch nothwendige Bedingung für das Eintreten einer Verbindung ist, so genügt sie doch häufig nicht. Es müssen dann noch andere die Vereinigung begünstigende Umstände hinzukommen.

Als solche hat man die Wärme, Electricität, das Licht, den Status nascendi, die Massenwirkung, die Contactwirkung und die sogenannte Verwandtschaft zu betrachten.

1. **Wärme.** Wir hatten bei dem oben angeführten Beispiel von Schwefel und Eisen schon Gelegenheit, auf den Einfluss der Wärme und die Art ihrer Wirkung aufmerksam zu werden.

2. **Electricität.** Die Electricität begünstigt gleichfalls mittelbar durch Temperaturerhöhung das Eintreten chemischer Verbindung. Ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff vereinigt sich beim Durchschlagen des electrischen Funkens zu Wasser. Die durch einen starken electrischen Strom hervorgebrachte Temperatur ist nach Berthelot hoch genug, um die directe Vereinigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu vermitteln, die man durch keine andere Wärmequelle zu erreichen im Stande war.

3. **Licht.** Manchmal begünstigt das Licht die Vereinigung zweier Stoffe. Chlorgas und Wasserstoffgas, die im Dunkeln ohne Einwirkung auf einander sind, vereinigen sich im Sonnenlicht sogleich zu Chlorwasserstoffsäure.

4. **Status nascendi.** Häufig erreicht man auch die Vereinigung zweier Körper dadurch, dass man sie sich unter Umständen darbietet, wo der eine oder beide eben aus Verbindungen abgeschieden werden, wo sie sich, wie man sagt, im Entstehungszustande (status nascendi) befinden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass ihr Verbindungsbestreben in diesem Augenblick sehr viel stärker ist als dann, wenn sie schon fertig gebildet zusammen kommen.

Schwefel und fertig gebildeter Wasserstoff sind ohne Einwirkung

auf einander. Bringt man Schwefeleisen und Chlorwasserstoffsäure zusammen, so tritt das Eisen des Schwefeleisens in der Chlorwasserstoffsäure an die Stelle des Wasserstoffs; dieser kommt im Augenblicke seines Freiwerdens mit dem ebenfalls frei werdenden Schwefel zusammen und verbindet sich mit demselben unter diesen Bedingungen zu Schwefelwasserstoff.

5. **Massenwirkung.** Zwei Körper können sich gegenseitig aus ihren Verbindungen austreiben, indem jedesmal der an Masse überwiegende die Stelle des in geringerer Menge vorhandenen einnimmt. Man bezeichnet diesen Vorgang als eine Umsetzung durch Massenwirkung. (Ueber weiteres auf die Massenwirkung Bezügliche siehe Anhang 1.)

Ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, in eine wässrige Lösung von Kaliumbicarbonat geleitet, treibt aus dieser Kohlensäureanhydrid aus; leitet man jetzt umgekehrt in die so entstandene Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäureanhydrid, so wird aus derselben Schwefelwasserstoff frei.

6. **Contactwirkung.** Die Verbindung oder Zersetzung zweier Körper wird häufig durch die Mitwirkung eines Dritten eingeleitet, ohne dass dieser dabei irgendwie verändert wird. Man nennt einen solchen Körper Contactsubstanz und bezeichnet die Wirkung als Contactwirkung, Catalyse.

7. **Verwandtschaft.** Die chemische Anziehung der verschiedenen Körper zu einander ist verschieden. Die Stärke ihres Verbindungsbestrebens hängt mit ihrer innersten Natur zusammen und muss durch den Versuch festgestellt werden.

Man kann sich dabei häufig der folgenden Betrachtungen als Anhaltepunkte bedienen.

Die Verbindung zweier Elemente lässt sich durch die Einwirkung des electrischen Stromes zerlegen. Es tritt dann das eine Element am positiven, das andere am negativen Pol auf. In diesem Falle muss das am positiven Pole auftretende mit negativer Electricität beladen sein. Man nennt es negativ-electrisch in Bezug auf das andere, das man entsprechend als positiv-electrisch bezeichnen muss. Alle Elemente lassen sich nun reihenweise so anordnen, dass sich jedes von ihnen gegen alle vorhergehenden electro-negativ verhält, während es gegen alle folgenden electro-positiv ist. Diese Reihe nennt man die electrische Spannungsreihe. Man hat gefunden, dass das Vereinigungsbestreben zweier Körper im geraden Verhältniss zu der Entfernung steht, die sie in dieser Reihe trennt.

Wie bereits erwähnt, beruht das Verständniss physikalischer und chemischer Erscheinnngen auf der Annahme kleinster, durch die uns zu Gebote stehenden Mittel nicht weiter theilbarer Theilchen, Atome oder Moleküle genannt. Diese beiden Begriffe sind jedoch durchaus nicht gleichbedeutend. Wir verstehen nämlich unter Atom die kleinste in eine chemische Verbindung eintretende Menge eines Elementes, während wir mit Molekül die kleinste unter gewöhnlichen Umständen für sich in freiem Zustande bestehende Menge eines Elementes, oder einer Verbindung von Elementen bezeichnen. Ein Molekül besteht sehr häufig aus einer Zusammenlagerung von Atomen.

Die Kraft, die die Atome in dem Molekül zusammenhält, nennt man Affinität, Verwandtschaft; die Kraft, die die Moleküle zu Körpern vereint, heisst Cohäsion.

Früher erklärte man die Affinität als die Kraft, welche die Atome mehrerer verschiedener Substanzen zusammenhält. Dies war offenbar ungenau, denn die Kraft, die zwei Atome Wasserstoff im Wasserstoffmolekül zusammenhält, ist ebensogut Affinität, wie die, welche in dem Molekül der Chlorwasserstoffsäure ein Atom Wasserstoff an ein Atom Chlor bindet.

Man kann daher das Wort Affinität in verschiedenem Sinne verstehen, indem man, abgesehen von seiner Bedeutung im strengsten Sinne, damit auch die Grösse des Vereinigungsbestrebens, die Verwandtschaft der verschiedenen Körper untereinander, bezeichnet. Es wird z. B. in diesem Sinne gebraucht, wenn man von der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff spricht.

Eine Verbindung wird beständig, stabil genannt, wenn sie bis zu einem gewissen Grade der Einwirkung von Zersetzungsmitteln mit Leichtigkeit widersteht, entgegengesetzten Falles heisst sie unbeständig.

Zwei Körper können häufig nicht bloss eine, sondern mehrere Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen unter sich eingehen und es besteht dabei das Gesetz, dass bei gleichen Mengen des einen Körpers die in den verschiedenen Verbindungen vorhandenen Mengen des anderen unter sich in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse stehen.

Der Sauerstoff kann z. B. mit dem Stickstoff fünf unter sich in ihren Eigenschaften durchaus verschiedene Verbindungen eingehen.

Es verbinden sich nämlich:

100 Gew.-Thle	Stickstoff	mit	.... 57.14	Gew.-Thln	Sauerstoff.
100	„	„	„ $2 \times 57.14 = 114.28$	„	„
100	„	„	„ $3 \times 57.14 = 171.42$	„	„
100	„	„	„ $4 \times 57.14 = 228.56$	„	„
100	„	„	„ $5 \times 57.14 = 285.70$	„	„

Die verschiedenen Gewichtsmengen Sauerstoff, die sich mit derselben Gewichtsmenge Stickstoff verbinden, stehen unter sich in den Verhältnissen:

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Dieses Gesetz, von dem man keine Ausnahme kennt, trägt den Namen des Gesetzes der multiplen Proportionen und wurde von Dalton zuerst aufgestellt.

Bei der Verbindung gasförmiger Körper besteht auch zwischen den Volumen der ursprünglich vorhandenen Gase und dem der neugebildeten Verbindung ein einfaches Verhältniss, wenn die letztere als Gas unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen betrachtet wird.

Das Volum der Verbindung ist häufig kleiner als die Summe der Volume der Elementargase.

Es hat in diesem Fall eine Contraction oder Condensation stattgefunden, deren Grösse man aus der allgemeinen Formel $\frac{V - v}{V}$ findet, wo V das Volum der Gase vor der Verbindung, v deren Volum nach eingetretener Verbindung ausdrückt.

Manchmal nimmt die gebildete Verbindung im Gaszustande gerade soviel Raum ein, als die Summe der sie bildenden Elementargase. Dieser Fall tritt nur dann ein, wenn sich gleiche Volume zweier Elementargase mit einander verbunden haben.

Es kommt nie vor, das das Volum einer Verbindung grösser ist, als die Summe der Volume der Elementargase, d. h. man beobachtet bei der Verbindung gasförmiger Körper nie eine Ausdehnung.

Dieses Gesetz trägt nach seinem Entdecker den Namen des Gesetzes von Gay-Lussac.

Krystallographie.

Die Mineralien sowohl als die chemischen Producte lassen in morphologischer Hinsicht zwei wesentliche Verschiedenheiten erkennen.

Manche unter ihnen erscheinen unter einer rein zufälligen, von ihrer sonstigen Beschaffenheit durchaus unabhängigen Form, indem sie in ihrem inneren Bau ebenso wie in ihrer äusseren Begränzung durch die Gleichwerthigkeit jeder Richtung characterisirt werden. Wir nennen solche Körper gestaltlose, amorphe im Gegensatz zu den Krystallen, die durch ebene, nach bestimmten Symmetriegesetzen geordnete Flächen begränzt werden, die bei gleichartigen Individuen stets in gleicher Weise auftretend ein wesentliches Merkmal für dieselben bilden. Bei den krystallisirten Körpern zeigt sich die vorherrschende Bedeutung einer oder mehrerer Richtungen sowohl in Bezug auf ihre polyedrische Begränzung, als in Bezug auf ihre Elasticität, Cohäsion und ihr Verhalten gegen Wärme, Licht, Electricität und Magnetismus.

Auf eine eingehende Betrachtung der einzelnen Krystallformen muss hier verzichtet werden; sie gehört einem ausführlichen Lehrbuch der Krystallographie an. Wir beschränken uns auf eine Andeutung der dieser Wissenschaft zu Grunde liegenden Principien, wobei uns zur beispielsweisen Erwähnung einiger Grundformen Gelegenheit gegeben ist.

Wie bereits erwähnt, werden die Krystalle durch Flächen begränzt; die Linien, in denen zwei Flächen zum Durchschnitt kommen, heissen Kanten. Die Durchschnittspunkte dreier oder mehrerer Flächen nennt man Ecken.

Die Axen eines Krystalls sind imaginäre Linien, die man in demselben zur Erleichterung seines Studiums annimmt. Gewöhnlich sind es die Richtungen seiner symmetrischen Ausbildung, indem man sich Linien durch seinen Mittelpunkt in der Art gezogen denkt, dass die Flächen gegen dieselben symmetrisch geordnet liegen.

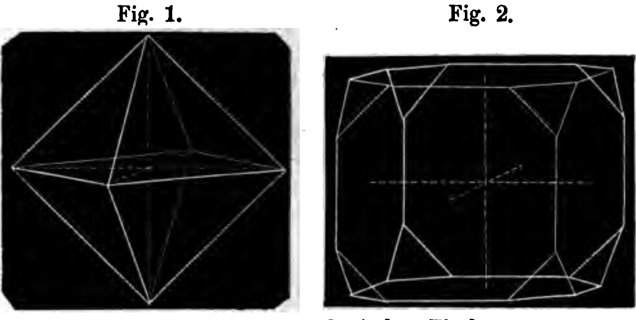
Für die Fälle, wo nicht alle Axen unter sich gleichwerthig sind, unterscheidet man zwischen Haupt- und Nebenaxen. Als Hauptaxe, die bei der Betrachtung des Krystalls senkrecht vor den Beschauer gestellt wird, wählt man gewöhnlich die, welche durch ihr Grössenverhältniss vor den übrigen ausgezeichnet ist. Häufig wird sie

auch von der Richtung abhängig gemacht, nach welcher der Krystall am vollkommensten ausgebildet ist. Die Axen dienen als Grundlage für die systematische Anordnung der Krystalle in sogenannte Krystallsysteme.

Es giebt je nach der Zahl, gegenseitigen Lage und dem Grössenverhältniss der Axen sechs verschiedene Systeme:

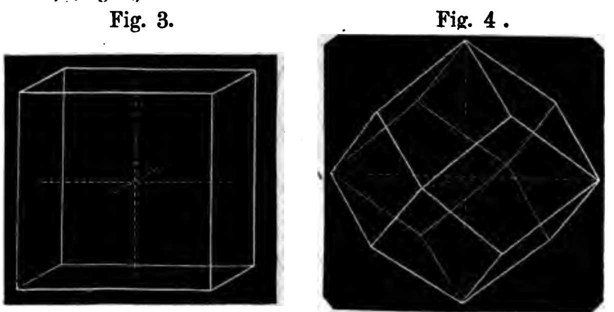
I. **Das reguläre System** mit drei gleichartigen, rechtwinkelig zueinander stehenden Axen. Die Grundform ist das reguläre von 8 gleichseitigen Dreiecken begränzte Octaëder, (Fig. 1). Durch Abstumpfung der Ecken erhält man die Form Fig. 2,

Fig. 1. Fig. 2.



die schliesslich in den von 6 quadratischen Flächen umschlossenen Würfel übergeht, (Fig. 3). Durch Abstumpfung der Kanten erhält man das von 12 rhombischen Flächen begränzte Rhombendodekaëder, (Fig. 4).

Fig. 3. Fig. 4.



II. **Das quadratische System.** Drei rechtwinkelig zueinander stehende Axen, wovon nur zwei (Nebenaxen) gleichartig sind, die dritte (Hauptaxe) grösser oder kleiner ist.

Die Grundform ist das von acht gleichschenkeligen Dreiecken begränzte quadratische Octaëder (Fig. 5); durch Verlängerung der Hauptaxe in's Unendliche werden die Flächen des Oktaëders unter sich und der Hauptaxe parallel und man erhält das quadratische Prisma (Fig. 6).

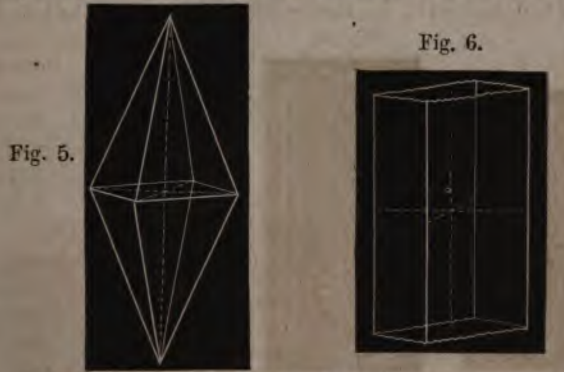


Fig. 5. Fig. 6.

III. **Das hexagonale System.** Drei gleichartige, in einer Ebene liegende und unter einem Winkel von 60° zu einander stehende (Neben-) Axen, und eine senkrecht darauf stehende kürzere oder längere (Haupt-) Axe.

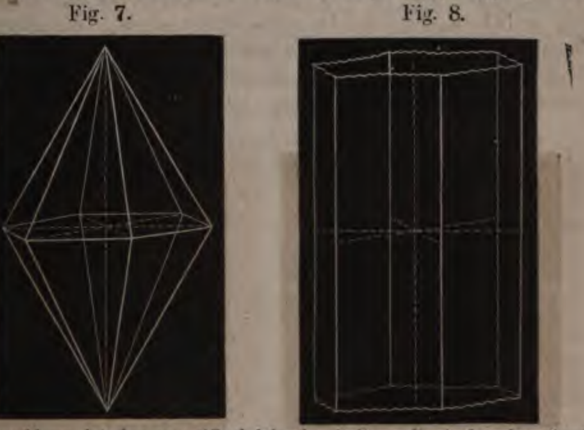
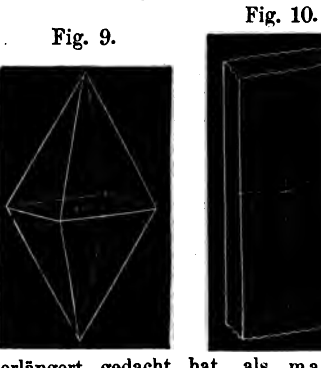


Fig. 7. Fig. 8.

Die Grundform ist das von 12 gleichschenkeligen Dreiecken begränzte, hexagonale Oktaëder (Fig. 7), das durch Verlängerung der Haupt-Axe in's Unendliche in das hexagonale Prisma (Fig. 8) übergeht.

IV. **Das rhombische System.** Drei ungleichartige, senkrecht zu einanderstehende Axen. Die Richtung vorzugsweiser krystallographischer Ausbildung bestimmt die Wahl der Hauptaxe. Von den beiden Nebenaxen unterscheidet man die längere als Makrodiagonale, die kürzere als Brachydiagonale. Die Grundform ist das von 8 ungleichseitigen Dreiecken begränzte rhombische Oktaëder (Fig. 9), das sich durch Verlängerung der Hauptaxe in's Unendliche in das rhombische Prisma (Fig. 10) verwandelt.

Fig. 9. Fig. 10.



Durch Verlängerung je einer Nebenaxe in's Unendliche entstehen zwei horizontale Prismen, die man, je nach der Axe, die man sich verlängert gedacht hat, als makrodiagonales resp. brachydiagonales Doma bezeichnet.

V. **Das monoklinoëdrische System.** Drei ungleichartige Axen, von denen zwei sich schiefwinkelig schneiden, auf welchen die dritte senkrecht steht. Als Hauptaxe nimmt man von den beiden schiefwinkelig zu einander stehenden Axen die, in deren Richtung der Krystall am vollkommensten ausgebildet ist. Die zur Hauptaxe schiefwinkelig geneigte Nebenaxe

Fig. 11.

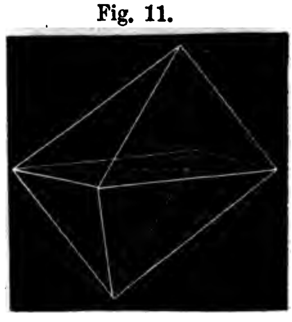
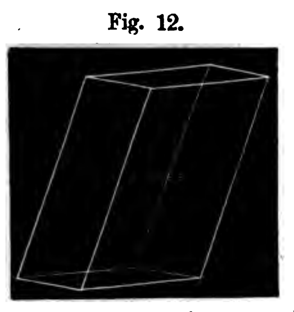


Fig. 12.



heisst die Klinodiagonale (schiefstehende); die andere, sowohl zur Hauptaxe als zur Klinodiagonale rechtwinkelig stehende, nennt

man Orthodiagonale. Die Grundform, das monoklinoëdrische Oktaëder (Fig. 11), wird von 8 ungleichseitigen Dreiecken begränzt, von denen je vier und vier der Form nach übereinstimmen. Durch Verlängerung der Hauptaxe in's Unendliche entsteht das schiefe rhombische Prisma (Fig. 12) dem die beiden als klinodiagonales resp. orthodiagonales Doma bezeichneten Prismen entsprechen.

[Fig. 11 u. 12 auf Seite 12.]

VI. **Das triklinoëdrische System.** — Drei ungleichartige, sämmtlich schief zu einander stehende Axen. Die Richtung, welcher die meisten Flächen und Kanten parallel sind oder die vorzugsweiser primatischer Ausbildung, bestimmt die Wahl der Hauptaxe. Die beiden Nebenaxen werden ihrer Grösse nach als Makrodiagonale resp. Brachydiagonale bezeichnet.

Fig. 13.



Als eine in dieses System gehörige Form erwähnen wir das triklinoëdrische Oktaëder, (Fig. 13), welches aus 8 Flächen besteht, von denen je zwei parallele gleichartig sind.

Hemiedrie. — Neben den Formen, die sämmtliche durch das Symmetrie-Gesetz gegebene Flächen enthalten, giebt es auch solche, die zwar dieselbe Lage der Flächen besitzen, während deren Zahl nur halb so gross ist. Die Entstehung solcher Formen erklärt man sich in der Art, dass, während die eine Hälfte der Flächen in regelmässiger Abwechselung gewachsen ist, die andere sich in gleichem Maasse verkleinert hat und schliesslich verschwunden ist. Derartige Formen, die nur halb so viel Flächen haben, als man nach der Lage der Flächen um den Mittelpunkt legen könnte, nennt man hemiedrische, halbzählige, im Gegensatz zu den vollzählig ausgebildeten, holoëdrischen. Als Beispiel diene hier die dem regulären Octaëder entsprehende Hemiedrie, das Tetraëder, (Fig. 14).

Fig. 14.



Wir haben bereits der den Uebergang vom Octaëder zum Würfel bildenden Form (Fig. 2) erwähnt, an welcher sich sowohl Würfel- als Octaëderflächen vorfinden. Sie diene als Beispiel für die soge-

nannten Combinationen. Man bezeichnet mit diesem Namen die zusammengesetzten Formen, an welchen sich nicht bloss gleichnamige Flächen vorfinden.

In gesetzmässiger Weise miteinander symmetrisch verbundene Krystalle nennt man Zwillingskrystalle. Die Ebene, in Bezug auf welche die Krystallindividuen symmetrisch stehen, heisst ihre Zwillingsebene. Die Linie vertical auf diese Ebene ist die Zwillingsaxe. Die Zwillingskrystalle sind die einzigen Formen, an welchen sich einspringende Winkel beobachten lassen.

Viele chemische Verbindungen kommen in ihrer Krystallform mit anderen überein in der Art, dass man eines ihrer Elemente durch ein gewisses anderes ersetzen kann, ohne dass sich die Krystallform dabei ändert. Solche Verbindungen nennt man isomorph. Man erklärt sich den Isomorphismus zweier Verbindungen durch die Annahme einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise verbundener Atome.

Alle Krystalle zeigen nach gewissen, mit ihrer Krystallform zusammenhängenden Richtungen eine vorzugsweise Spaltbarkeit nach ebenen Flächen, sie nehmen (mit Ausnahme der zum regulären System gehörigen), zwischen den Polen eines Magnets aufgehängt, eine bestimmte Richtung an, und auch ihr optisches Verhalten zeigt den innersten Zusammenhang mit den Gesetzen ihrer Krystallisation.

Während sich die dem regulären System angehörigen Gestalten wie die amorphen Körper verhalten, gestatten die zu den übrigen Systemen gehörigen Formen nicht allen Lichtwellen nach allen Richtungen hin den Durchgang mit gleicher Geschwindigkeit. Eine Folge dieses Verhaltens ist das unter dem Namen der Doppelbrechung bekannte Phänomen, welches zugleich die Polarisation der durchgegangenen Strahlen bedingt, und am schönsten beim isländischen Doppelspathen erscheint. Eingehenderes gehört in das Gebiet der Optik.

Aequivalente.

Löst man eine Verbindung von Chlor und Quecksilber (das Quecksilberbichlorid) in Wasser auf und bringt in diese Lösung eine Kupferplatte von bekanntem Gewicht, so färbt sich die Lösung blau und die Metallplatte wird weiss, ohne dass sich dabei die geringste Menge Chlor entwickelt. Nimmt man nach hinreichend langer

Zeit das Metall aus der Lösung und erhitzt es in einem Apparat, der flüchtige Theile zu verdichten gestattet, so erhält man eine bestimmte Menge metallischen Quecksilbers, während die Kupferplatte ihre natürliche Farbe wieder annimmt. Wiegt man die Kupferplatte und vergleicht ihr jetziges Gewicht mit dem, welches sie vor Anstellung des Versuchs hatte, so ergiebt sich eine Gewichtsabnahme. Untersuchen wir gleichzeitig die blau gewordene Lösung mit den in der Chemie gebräuchlichen Reagentien, so wird sich in derselben die Anwesenheit von Kupfer und die vollständige Abwesenheit von Quecksilber herausstellen.

Wenn man nun das Gewicht des abgeschiedenen Quecksilbers mit dem des gelösten Kupfers vergleicht, so findet man, dass auf je 100 Theile Quecksilber 31.5 Theile Kupfer in Lösung gegangen sind. Dieses Verhältniss bleibt unabänderlich dasselbe wie gross auch die absoluten Gewichte der beiden aufeinander wirkenden Metalle gewesen sein mögen. Geht man weiter und bringt eine Eisenplatte in die auf obige Weise gewonnene, von Quecksilber freie Kupferlösung, so schlägt sich das Kupfer nieder und das Eisen tritt in Lösung. Bestimmt man die Menge aufgelösten Eisens, so ergiebt sich, dass 31.5 Theile Kupfer durch 28 Theile Eisen ersetzt worden sind. Auch hier bleibt wieder das Verhältniss, unabhängig von den Bedingungen, unter welchen man gearbeitet hat, dasselbe. Ebensowenig wird man jetzt eine Chlorentwickelung bemerken. Lässt man nun auf 28 Gewichtstheile Eisen eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff, die Chlorwasserstoffsäure, einwirken, so tritt das Eisen an die Stelle des Wasserstoffs, welcher gasförmig entweicht. Sammelt man dieses Gas, das sich so lange entwickelt, als noch Eisen ungelöst ist, in einem Messgefässe auf, so kann man sein Gewicht durch Messen seines Volums bestimmen (man weiss, dass ein Litre Wasserstoff 0.0896 Grm. wiegt). Das Gewicht des entwickelten Gases wird sich zu 1 ergeben.

Aus diesen einfachen Versuchen ergiebt sich, dass 100 Gew.-Thle Quecksilber durch 31.5 Gew.-Thle Kupfer ersetzt worden sind, welche ihrerseits wieder 28 Gew.-Thln Eisen Platz machten, während die in der Lösung enthaltene Chlormenge immer dieselbe geblieben ist.

Ferner sind 28 Eisen an die Stelle von 1 Wasserstoff getreten. Es haben also 100 Quecksilber, 31.5 Kupfer, 28 Eisen und 1 Wasserstoff denselben Werth, sie sind einander aequivalent.

Die Zahlen, welche die Verhältnisse ausdrücken, nach welchen sich die Körper in den chemischen Verbindungen gegenseitig ersetzen können, nennt man Aequivalentgewichte oder Mischungsgewichte.

Die Zahl 1 ist somit das Aequivalent des Wasserstoffs, 100 das des Quecksilbers, 28 das des Eisens, 31.5 das des Kupfers. Da von allen bekannten Körpern der Wasserstoff das niedrigste Aequivalentgewicht besitzt, so hat man ihn für die übrigen Elemente als Einheit angenommen.

Bestimmung der Aequivalentgewichte. Der im Vorhergehenden eingeschlagene Weg zur Bestimmung der Aequivalentgewichte lässt sich nicht bei allen einfachen Körpern anwenden, er ist auch nicht hinreichend genau. Man bedient sich daher einer anderen Methode, die die Aequivalente aller Körper mit grosser Genauigkeit zu bestimmen gestattet und die wir zunächst an einem Beispiel erläutern.

Es soll z. B. das Aequivalentgewicht des Kaliums in Bezug auf den als Einheit angenommenen Wasserstoff bestimmt werden. Man verbindet zuerst das Kalium mit Chlor und unterwirft die Kaliumchlorid genannte Verbindung der Gewichtsanalyse. Diese ergiebt auf 100 Theile des Chlorids 47.65 Thle. Chlor und 52.35 Thle. Kalium.

Dann verbindet man weiter das Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, deren Analyse auf 100 Thle. 97.26 Thle. Chlor und 2.74 Thle. Wasserstoff finden lässt. Aus dieser Analyse findet man durch die Proportion:

$$2.74 : 97.26 = 1 : x, \text{ wo } x = 35.5 \text{ ist,}$$

dass 35.5 Theile Chlor mit 1 Theil Wasserstoff zu 36.5 Chlorwasserstoffsäure verbunden sind. Jetzt sucht man die Menge Kaliumchlorid, die auch 35.5 Thle. Chlor enthält. Wir finden sie aus der angestellten Analyse zu 74.5 durch die Proportion:

$$47.65 : 100 = 35.5 : x, \text{ wo } x = 74.5 \text{ ist.}$$

Es enthalten folglich 74.5 Kaliumchlorid und 36.5 Chlorwasserstoffsäure dieselbe Chlormenge, nämlich 35.5, und da 36.5. Chlorwasserstoffsäure 1 Wasserstoff enthalten und 74.5 Kaliumchlorid 39 Kalium, so spielen 1 Wasserstoff und 39 Kalium dieselbe Rolle, d. h. sie sind einander aequivalent. Wenn man das Aequivalent des Wasserstoffs somit = 1 setzt, so ist das des Kaliums = 39.

Es ist klar, dass man, statt das Aequivalent des Kaliums direct zu bestimmen, auch auf einem Umwege zu demselben Resultate hätte gelangen können, wenn man nämlich nach obiger Methode die Menge Kalium bestimmt hätte, die 28 Thle. Eisen, 100 Quecksilber in deren Verbindungen ersetzt. Wir würden auch hier zu der Zahl 39 als Aequivalentgewicht des Kaliums gekommen sein, da 100 Quecksilber und 28 Eisen wiederum 1 Wasserstoff gleichwerthig sind.

Um also das Aequivalentgewicht eines Elementes A zu bestimmen, verbindet man dasselbe mit einem anderen Element B; dann sucht

man eine Verbindung des Körpers B mit einem dritten C von bekanntem Aequivalent darzustellen, und bestimmt nun die Menge von B, welche sich mit einem Aequivalent von C verbindet.

Es sei diese Menge von B = P. Schliesslich, nachdem die Analyse der Verbindung A + B gemacht ist, berechnet man, wie viel Gewichtsmengen von A sich mit P Gewichtsmengen von B verbinden. Das so erhaltene Gewicht von A drückt dann das Aequivalent des Körpers A aus.

Diese Methode bietet indessen einige Mängel, welche in manchen Fällen ihre Genauigkeit bedeutend beeinträchtigt haben würden, wenn sie nicht Mitscherlich durch eine merkwürdige Beobachtung vervollständigt hätte. Ausgezeichnet in allen den Fällen, wo es sich darum handelt, das Aequivalent von Elementen zu bestimmen, die miteinander nur eine einzige Reihe von Verbindungen bilden, reicht sie bei denjenigen nicht aus, bei denen ein und dasselbe Element sich mit einem zweiten in mehreren Verhältnissen verbinden kann.

Während man z. B. das Aequivalent des Silbers, welches mit dem Chlor nur eine einzige Verbindung einzugehen vermag, sehr wohl nach der eben beschriebenen Methode bestimmen könnte und zu 108 finden würde, würde man zu keinem bestimmten Resultate gelangen, wollte man diese Methode auch zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Kupfers anwenden.

Das Kupfer bildet nämlich mit dem Chlor (ebenso wie mit den meisten anderen Elementen, mit denen es sich verbinden kann) zwei Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung; die eine, das Monochlorid, enthält in 100 Thln.:

Chlor	36.04
Kupfer	63.96
	100.00

die zweite, das Bichlorid, enthält in 100 Thln.:

Chlor	52.95
Kupfer	47.05
	100.00

Versucht man das Aequivalent des Kupfers zu bestimmen, indem man das Monochlorid des Kupfers mit dem Silberchlorid vergleicht, von dem man weiss, dass es in 100 Thln. besteht aus:

Chlor	24.74
Silber	75.26
	100.00.

so wird man, da man ja auch das Aequivalent des Silbers (108)

kennt, zuerst die Chlormenge zu berechnen suchen, die im Chlorsilber mit 108 Thln. Silber verbunden ist, was die folgende Proportion ergiebt:

$$75.26 : 24.74 = 108 : x$$

woraus $x = 35.5$

Dann wird man die Menge Kupfer bestimmen, die in dem Monochlorid dieses Metalls mit 35.5 Chlor verbunden ist und wird zu dem Zweck die Gleichung

$$36.04 : 63.96 = 35.5 : x$$

aufstellen, woraus sich x, das Aequivalent des Kupfers zu 63 ergiebt.

Wollte man dagegen zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Kupfers von dem Bichlorid dieses Metalles ausgehen, so würde man die Menge Kupfer berechnen, die im Bichlorid mit 35.5 Chlor vereinigt ist, und die sich aus der Gleichung:

$$52.95 : 47.05 = 35.5 : x$$

ergiebt, wobei man als Aequivalent des Kupfers die Zahl $\frac{63}{2} = 31.5$ erhält. Hiernach ergeben sich, je nachdem wir die eine oder die andere der Chlorverbindungen des Kupfers mit dem Chlorsilber vergleichen, für das Kupfer zwei verschiedene Aequivalentgewichte, von denen das Eine das Doppelte des Anderen ist, und es würde somit die Frage über das wirkliche Aequivalentgewicht des Kupfers unentschieden bleiben müssen. Mitscherlich hat nun ein Gesetz gefunden, welches gestattet, die dieser Methode anhängenden Mängel zu beseitigen. Er zeigte nämlich, dass isomorphe Körper auch gleichartige atomistische Zusammensetzung besitzen, und man daher nur isomorphe Körper miteinander vergleichen könne.

Wendet man diese Regel auf den vorliegenden Fall an, so zeigt sich, dass man nur das Monochlorid des Kupfers mit dem Silberchlorid vergleichen kann, indem nur diese beiden isomorph sind. Das wahre Aequivalent des Kupfers muss sich daher nur aus dieser Verbindung ableiten lassen und wird somit = 63.

Vor der Entdeckung des Mitscherlich'schen Gesetzes hatte man das Aequivalent des Kupfers zu 31.5 angenommen, indem man willkürlich bei seiner Bestimmung das Bichlorid zu Grunde legte; daher kommt es denn auch, dass diese Zahl in vielen Lehrbüchern als das Aequivalentgewicht des Kupfers angegeben ist.

Aus den eben angestellten Betrachtungen erhellt von selbst, dass das Wort „Aequivalent“ nicht gut gewählt ist, denn, streng genommen, kommen einem einfachen Körper ebensoviele Aequivalente

zu, als er ohne Verbindungen mit ein und demselben anderen Elemente einzugehen im Stande ist.

Man ist ebenso wohl berechtigt im Monochlorid des Kupfers, in welchem 63 Kupfer mit 35.5. Chlor verbunden sind, diese 63 Kupfer mit 108 Silber aequivalent anzunehmen, als man die 31.5 Gew.-Thle. Kupfer, die im Bichlorid mit 35.5 Thln. Chlor verbunden sind, mit 108 Thln. Silber gleichwerthig ansehen kann. Diese Ungenauigkeit verschwindet, sobald man für den Begriff „Aequivalentgewicht" den klareren und treffenderen Begriff des Atomgewichts substituirt.

Atomistische Lehre.

Der Erste, welcher sich die Verbindungen durch Nebeneinanderlagerung von Atomen entstanden dachte, war Dalton. Er folgerte aus dieser Annahme, dass die verschiedenen Mengen eines Körpers A, die sich mit ein und derselben Menge eines anderen Körpers B verbinden können, unter sich in rationalen und commensurablen Zahlenverhältnissen stehen müssten, da die Atome einer weiteren Theilung nicht fähig sind. Es kann sich in der That nach dieser Hypothese ein Atom des Körpers A nur an eine ganze Anzahl von Atomen des Körpers B anlagern. Aus dieser Annahme leitete Dalton a priori das „Gesetz der multiplen Proportionen" ab, ein Gesetz, welches, durch den Versuch bestätigt, eine Hauptstütze für die Richtigkeit dieser Hypothese geworden ist.

Auch die Thatsache, dass sich die verschiedenen Elemente in den chemischen Verbindungen stets in bestimmten Gewichtsverhältnissen, nach ihren Aequivalentgewichten, ersetzen, findet durch die atomistische Lehre eine genügende Erklärung.

Nehmen wir z. B. an, dass ein Atom Kalium 39 mal schwerer ist, als ein Atom Wasserstoff, und dass ein Atom Chlor zur Bildung einer bestimmten Verbindung ein Atom von einem dieser beiden Körper bedarf, so ist klar, dass, da das Gewicht des Chloratoms in beiden Fällen dasselbe bleibt, zu seiner Sättigung dem Gewicht nach 39 mal mehr Kalium nöthig ist als Wasserstoff. Da diese Verhältnisse sich nicht ändern, gleichviel, ob die Verbindung bloss unter zwei oder unter einer unbegränzten Anzahl von Atomen vor sich geht, so bedarf

man zur Sättigung von einer beliebigen Menge Chlor dem Gewichte nach 39 mal mehr Kalium als Wasserstoff. Dies heisst aber nichts anderes als: das Aequivalent des Kaliums, bezogen auf den als Einheit genommenen Wasserstoff, ist = 39.

Der atomistischen Theorie zufolge treten somit an die Stelle der Aequivalente der Elemente die Gewichte ihrer Atome, verglichen mit dem als Einheit genommenen Wasserstoffatom, die sogenannten Atomgewichte.

Der Begriff Atomgewicht zeichnet sich vor dem des Aequivalentgewichtes durch seine bei weitem bestimmtere und schärfere Bedeutung aus. Wenn ein Atom Sauerstoff die gleiche Rolle spielt, wie ein Atom Wasserstoff, d. h. wenn sich die beiden Körper Atom für Atom vertreten, so ist man, da aus dem Versuch hervorgeht, dass 8 Gewichtstheile Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff ersetzen, zu dem Schluss berechtigt, dass das Sauerstoffatom 8 mal mehr wiegt, als das Wasserstoffatom, dass also das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 sei.

Wenn dagegen ein einziges Sauerstoffatom nur durch zwei Atome Wasserstoff vertreten werden kann, so werden, da 1 Gewichtstheil Wasserstoff durch 8 Gewichtstheile Sauerstoff ersetzt wird, diese zwei durch 16 ersetzt werden müssen, was zur Annahme führt, dass das Atom Sauerstoff 16 mal so viel wiegt als das des Wasserstoffs, d. h. dass das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 sei.

Hieraus folgt, dass wir das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 8 oder 16 annehmen müssen, jenachdem ein Atom dieses Elementes 1 oder 2 Atome Wasserstoff vertritt, während das Sauerstoffaequivalent als Ausdruck eines einfachen Gewichtsverhältnisses, ohne Rücksicht auf atomistische Verhältnisse, stets = 8 bleibt.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs muss aber zu 16 angenommen werden, da aus dem Versuch hervorgeht, dass ein Atom Sauerstoff stets durch zwei Atome Wasserstoff vertreten wird.

In ähnlicher Weise ist das Aequivalentgewicht des Schwefels 16, während sein Atomgewicht 32 ist etc., und dasselbe Verhältniss findet noch bei einer Zahl anderer Körper statt.

Die Betrachtung des Atomgewichts führt uns auf den Begriff des Molekulargewichts.

Hierunter verstehen wir das Gewicht des Moleküls einfacher oder zusammengesetzter Körper, bezogen auf das des Wasserstoffatoms als Einheit. Zusammengesetzte Körper können kein Atomgewicht haben, wohl aber besitzen sie ein Molekulargewicht; die ein-

fachen Körper haben, sowohl ein Molekular-, wie auch ein Atom-Gewicht, die natürlich beide in dem Falle zusammen fallen, wo das Molekül nur ein Atom enthält.

Sobald man das Atomgewicht aller einfachen Körper, sowie das Molekulargewicht derselben und ihrer Verbindungen kennt, kann man sich von der Constitution der Körper einen weit klareren Begriff bilden, als wenn man das nackte Aequivalentgewicht in Betracht zieht.

Die Kenntniss der Aequivalentgewichte ist aber nichtsdestoweniger eines der Mittel, durch welches wir zur Einsicht über die Constitution der Körper gelangen können.

Molekulargewicht. Im gasförmigen Zustande haben alle, sowohl die einfachen als die zusammengesetzten Körper, denselben Ausdehnungscoëfficienten, d. h. sie vermehren bei gleicher Temperaturerhöhung ihr Volum um ein Gleiches, auch nimmt dasselbe unter sonst gleichen Verhältnissen, mit gleicher Druckzunahme, um ein Gleiches ab. Alle Gase besitzen demnach gleiche Elasticität.

Da man allgemein annimmt, dass sich die gasförmigen Moleküle in fortwährender Bewegung befinden, und dass ihre Elasticitätskraft von dem Stosse ihrer Moleküle gegen die Wände der sie einschliessenden Gefässe herrührt, so besteht die einfachste Erklärung der Erscheinung, dass sie unter denselben Bedingungen dieselbe Elasticität haben, in der Annahme, dass in gleichen Raumtheilen der verschiedenen Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten sei.

Auch das Gay-Lussac'sche Gesetz (pag. 8) lässt sich mit dieser Annahme in Zusammenhang bringen. Dasselbe sagt aus, dass bei der chemischen Einwirkung zweier Gase die sich verbindenden Volume entweder gleich sind, oder in einem einfachen rationalen Verhältnisse zueinander stehen, ebenso wie das Volum des Productes der Verbindung (als Gas) in einem einfachen Verhältniss zu den Volumen steht, welche die (gasförmigen) Stoffe vor der Verbindung einnahmen.

Wenn die Gase wirklich aus Molekülen bestehen, wenn die Zersetzungen und Verbindungen hervorgegangen sind aus dem Austausch von Atomen, der in den Molekülen stattgefunden hat, so muss die Anzahl der zur Einwirkung kommenden Moleküle und die Zahl der aus dieser Einwirkung hervorgegangenen in einfachem Verhältnisse zueinander stehen.

Reactionen können aber nur zwischen Molekülen stattfinden,

indem z. B. 1 Molekül auf 1 anderes, oder auf 2 andere und dgl. wirkt.

Wenn also bei gleichen Volumen und gleichem Druck und gleicher Temperatur alle Gase dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, so müssen sich die einfachen Bezeichnungen, die zwischen der Anzahl der aufeinander wirkenden und der aus dieser Wirkung hervorgegangenen Moleküle, auch bei den Gasvolumen vor und nach der Einwirkung beobachten lassen, was in der That der Fall ist.

Die Hypothese, dass gleiche Gasvolume auch eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, ist zuerst von Avogadro aufgestellt, später aber von Ampère weiter entwickelt und auch unter dessen Namen bekannt geworden.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, so finden wir, dass 1 Volum Chlor 35.5 mal so viel wiegt, als das gleiche Volum Wasserstoff, und schliessen daraus, dass das Chlormolekül 35.5 mal schwerer ist, wie das Wasserstoffmolekül. Das Wasserstoffmolekül besteht aber, wie wir später sehen werden, aus 2 Atomen, folglich wiegt das Wasserstoffatom halb so viel als sein Molekül; es wiegt somit 1 Molekül Chlor, welches 35.5 mal so viel wiegt als 1 Molekül Wasserstoff, 71 mal so viel als 1 Atom Wasserstoff. Nehmen wir das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit an, so ist 71 das Molekulargewicht des Chlors.

Diese Betrachtungen geben uns die Mittel an die Hand, das Molekulargewicht aller einfachen oder zusammengesetzten Körper zu bestimmen, die wir als Gase oder Dämpfe im elastisch-flüssigen Zustande erhalten können.

Wir finden ihr Molekulargewicht, wenn wir ihr specifisches Gewicht als Gase oder Dämpfe, ihre Dampfdichte, auf Wasserstoff als Einheit bezogen, mit 2 multipliciren.

Bei Bestimmung der Dampfdichte erhält man diese gewöhnlich auf Luft bezogen; die Luft ist 14.435 mal schwerer als Wasserstoff; man muss daher die auf Luft bezogene Dampfdichte mit 14.435 multipliciren, um die auf Wasserstoff bezogene zu erhalten.

Da man nun, um das Molekulargewicht einer Substanz zu erhalten, die Zahl noch verdoppeln muss, die die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte angiebt, so ist es einfacher, die auf Luft bezogene Dampfdichte sogleich mit 2 $\times$ 14.435, d. h. 28.87 zu multipliciren.

Man erhält somit das Molekulargewicht eines Kör-

pers, wenn man seine auf Luft als Einheit bezogene Dampfdichte mit 28.87 multiplicirt.

Wenn sich alle Körper in Gase verwandeln liessen, so stände der Bestimmung ihrer Molekulargewichte kein Hinderniss entgegen. Dies ist aber nur bei einer beschränkten Zahl der Fall. Eine Menge Verbindungen zersetzen sich schon, ehe sie die Temperatur erreicht haben, bei der sie flüchtig sind. Wir müssen uns somit bei solchen nach einer anderen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts umsehen. Dieselbe ist einfach für die Klasse nicht unzersetzbar flüchtiger Körper, die mit anderen Körpern Verbindungen einzugehen fähig sind.

Die Stearinsäure (ein wenig flüchtiger Fettkörper) diene uns als Beispiel einer derartigen Verbindung. Dieselbe vermag einen Theil ihres Wasserstoffs gegen eine aequivalente Menge Kalium auszutauschen und besitzt in allen ihren Eigenschaften die grösste Analogie mit der Essigsäure, in welcher sich ebenfalls ein Theil des Wasserstoffs durch Kalium ersetzen lässt und deren Dampfdichte bestimmt werden konnte, da sie im dampfförmigen Zustande unzersetzt existirt.

Der Versuch hat ergeben, dass das Molekulargewicht der Essigsäure = 60 ist, und dass in 60 Thln. dieser Säure 1 Wasserstoff durch 39 Kalium ersetzt werden kann. Die Menge von Stearinsäure, die sich unter Verlust von 1 Wasserstoff mit 39 Kalium verbinden kann, findet man zu 284 Thln.; 284 Thle. Stearinsäure sind demnach 60 Thln. Essigsäure gleichwerthig, und da 60 das Molekulargewicht dieser Säure ist, so muss 284 das Molekulargewicht der Stearinsäure sein.

Die Resultate dieser Methode sind nur richtig, so lange man Körper miteinander vergleicht, deren Moleküle eine ähnliche Constitution besitzen.

Man könnte z. B. die Essigsäure nicht direct mit der Citronensäure vergleichen, oder müsste wenigstens bei der Vergleichung noch weitere Beziehungen aufsuchen.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts einer nicht flüchtigen, aber verbindungsfähigen Substanz ist es ausreichend, die Menge von ihr zu bestimmen, die dem bekannten Molekulargewicht einer flüchtigen Substanz von gleicher Constitution gleichwerthig ist; diese Menge ist das Gewicht ihres Moleküls.

Ist die Substanz weder flüchtig noch verbindungsfähig, so lässt man Zersetzungsmittel auf sie einwirken und erhält so neue Ver-

bindungen, deren Molekulargewicht sich dann nach einer der vorherbeschriebenen Methoden bestimmen lässt. Dann sucht man von dem auf diese Weise ermittelten Molekulargewicht auf das der ursprünglichen Verbindung zurückzugehen, indem man hierzu dasjenige wählt, welches die Reaction auf die einfachste Weise auszudrücken gestattet. Die nach einem solchen Verfahren erhaltenen Resultate sind weniger genau, als die zuerst beschriebenen, die man denn auch, wenn nur immer thunlich, mit Vorliebe anwendet.

Nehmen wir als Gasvolumeinheit das Volum derjenigen Menge Wasserstoff, deren Gewicht unserer Gewichtseinheit entspricht, so ist aus dem im Vorhergehenden Gesagten klar, dass das Gewicht irgend eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers im Gaszustand seine Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen, und folglich die Hälfte seines Molekulargewichts repräsentirt. Man hat desshalb, um das Molekulargewicht eines Körpers zu erhalten, nur das Gewicht eines Volums seines Dampfes (Wasserstoff als Einheit) mit 2 zu multipliciren — in anderen Worten: das Molekulargewicht eines Körpers ist gleich dem Gewicht von 2 Volumen seines Dampfes — oder kurz: es entspricht 2 Volumen Dampf.

Nimmt man die Hälfte des im Vorhergehenden betrachteten Volums als Einheit an, so entsprechen die Molekulargewichte aller Körper nicht 2, sondern 4 Volumen Dampf.

Dies sei deshalb hier bemerkt, weil man erst in letzterer Zeit ziemlich allgemein übereingekommen ist, die Zahl 2 als Dampfvolum anzunehmen. Häufig noch, besonders in älteren Werken, findet man die Molekulargewichte auf 4 Volume Dampf bezogen.

Man bezog sich früher, bei der Bestimmung der Molekulargewichte, nicht auf das Avogadro'sche Gesetz; viele derselben waren wenig bekannt und wurden nur zur Hälfte dessen angenommen, was sie wirklich sind; es kamen unterschiedslos Körper mit einem auf 2 Volume bezogenen Molekulargewichte mit anderen zusammen, deren Molekulargewicht auf 4 Volume bezogen war. Gerhardt hat das Verdienst, dieser Inconsequenz durch den Hinweis auf das Avogadro'sche Gesetz abgeholfen zu haben; er wies nämlich nach, dass man alle Molekulargewichte auf ein und dasselbe Gasvolum beziehen müsse, also entweder auf 2 Volume oder 4 Volume, je nach dem man diese oder jene Zahl als Einheit wählt.

Einige zusammengesetzte Körper, wie z. B. das Schwefelsäurehydrat oder das Ammoniumchlorid scheinen in ihren Dampfdichten von der Regel abzuweichen, ohne dass wir dabei zur Verdoppelung ihres

Molekulargewichts berechtigt sind. Dies könnte nur bei gleichzeitiger Verdoppelung der Atomgewichte der sie zusammensetzenden Elemente geschehen, und diese sind viel zu genau festgestellt, als dass eine Aenderung derselben zulässig wäre. Die Dampfdichte derselben führt nämlich zu der Annahme, dass ihr Molekulargewicht 4 (oder 8) und nicht 2 (oder 4)*) Volumen Dampf entspricht.

Zur Erklärung dieser Anomalie haben verschiedene Chemiker angenommen, dass die Verbindung in solchen Fällen eine Spaltung erleidet in der Art, dass ein Körper von anomaler Dampfdichte durch die Wärmewirkung in zwei andere zerlegt werde, von denen jeder das Volum einnimmt, welches der ursprüngliche Körper selbst einnehmen würde, wenn er die Spaltung nicht erlitten hätte, d. h. also zwei Volume. Die beiden Körper zusammen müssen dann nach dieser Annahme ein Volum einnehmen, das doppelt so gross ist als das, welches die Verbindung einnehmen müsste, wenn sie sich nicht zersetzte. Bedenkt man, dass die in der Hitze getrennten Körper sich beim Erkalten wieder vereinigen, so erklärt sich von selbst, dass dem Beobachter die Thatsache der Spaltung entgangen sein kann. Ein Beispiel von anomaler Dampfdichte haben wir in dem Ammoniumchlorid. Bis jetzt haben sich fast alle Discussionen gerade auf diese Verbindung bezogen und mit der Erklärung der hier stattfindenden Anomalie ist zugleich die aller übrigen gegeben.

Erhitzt man ein Molekül Ammoniumchlorid (Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Stickstoff), so würde sich dieses nach der erwähnten Annahme in ein Molekül Chlorwasserstoffsäure (Verbindung von Chlor und Wasserstoff) und in ein Molekül Ammoniak (Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff) zerlegen. Aus einem Molekül werden zwei Moleküle, die folgerecht im gasförmigen Zustande ein doppeltes Volum einnehmen müssen. Erkaltet nun wieder das Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak, so werden sich beide Körper wieder miteinander verbinden, die beiden Moleküle wieder zu einem einzigen vereinigt werden. Wir sehen also nach dieser Annahme Körper von anomaler Dampfdichte als Körper an, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Diese Hypothese wurde von Deville angegriffen, der darauf aufmerksam machte, dass das Ammoniakgas sich selbst schon bei der Temperatur zersetzt, bei welcher man die Dampfdichte des

*) Die eingeklammerten Zahlen und die davor stehenden sind unter sich gleichbedeutend, je nach den verschiedenen Volumeinheiten, die man annimmt.

Ammoniumchlorids bestimmt hatte und weiter daraus schloss, dass, wenn sich wirklich das Ammoniumchlorid bei dieser Temperatur zersetzte, das bei dieser Spaltung erzeugte Ammoniak wiederum in seinem weiteren Elemente in Wasserstoff und Stickstoff zerfallen müsse, so dass beim Erkalten eine Rückbildung des Ammoniumchlorids nicht möglich wäre. Dieses Salz entsteht nämlich nicht, wenn man Stickstoff, Wasserstoff und Chlorwasserstoffsäure miteinander in Berührung bringt.

Diesem Einwurf stellte Wurtz die Thatsache entgegen, dass in sehr vielen Fällen Verbindungen, die für sich unbeständig sind, bei Gegenwärt anderer Körper Beständigkeit erlangen, ohne dass diese letzteren darum eine Verbindung mit ihnen einzugehen nöthig hätten; das Ammoniakgas brauche sich also bei Bestimmungen der Dampfdichte des Ammoniumchlorids nicht unbedingt zu zersetzen, da es möglich sei, dass die Chlorwasserstoffsäure, ohne mit diesem Gas in Verbindung zu treten, ihm durch ihre Gegenwart Beständigkeit verleihen könne.

Bald darauf wies Pebal mit Hülfe eines sehr schönen Apparates nach, dass der Dampf des Ammoniumchlorids wirklich freies Ammoniak enthalte und damit schien die Frage zu Gunsten der Spaltung gelöst zu sein. Dies war jedoch nicht der Fall. Deville zeigte nämlich hierauf, dass ein Körper sich theilweise schon vor der Temperatur spalten könne, bei welcher er sich vollständig zersetzt, und dass diese Spaltung, wiewohl sie sich durch geeignete Mittel veranschaulichen lasse, dennoch zu unbedeutend sein könne, um auf die Resultate einer Dampfdichtebestimmung irgend welchen Einfluss zu haben, und so blieb die Frage wiederum unentschieden.

Um sie endgültig zu erledigen, stellte Deville einen sehr sinnreichen Versuch an, indem er Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas in einen Ballon strömen liess, der durch Quecksilberdämpfe auf 350° erhitzt war; dies ist nämlich die Temperatur, bei welcher die Dampfdichte des Ammoniumchlorids 4 Volumen entspricht. Die beiden Gase waren überdies, bevor sie zusammenkamen, durch Schlangenröhren geleitet worden, die sich in Quecksilberdampf befanden und den Gasen somit schon vor dem Zusammentritt eine Temperatur von 350° mittheilten. Unter diesen Bedingungen wurde bei ihrem Zusammentritt Wärme frei, es trat daher chemische Verbindung ein.

Aus diesen Versuchen schloss Deville, dass sich das Ammoniumchlorid bei 350° nicht spalten könne, da ein Körper sich nicht unter denselben Bedingungen bilden könne, bei welchen er zerstört wird. Wenn sich also dieses Salz bei 350° spalte, so könne es sich nicht

bei derselben Temperatur bilden; das Ammoniakgas und die Chlorwasserstoffsäure könnten sich also unter den erwähnten Bedingungen nicht verbinden, es würde auch keine Wärmeentbindung stattfinden können. Da aber Wärme frei geworden ist, ist man zur Annahme gezwungen, dass beide Gase sich bei 350° verbunden haben, daher kann sich ihre Verbindung bei dieser Temperatur nicht spalten.

Dieser Beweis schien schlagend und die Hypothese der Spaltung unhaltbar, bis Lieben von neuem die ganze Sache in Frage stellte. Lieben erinnerte daran und bewies durch eine Menge von Beispielen, dass eine durch Hitze hervorgebrachte Zersetzung nie vollständig ist, wenn man den Zersetzungsprodukten nicht in dem Maasse einen Abzug gestattet, als sie sich bilden, da stets ein geringer Theil der ursprünglichen Substanz in diesem Falle unzersetzt zurückbleibt, indem sich gleichzeitig eine Art von molekularem Gleichgewicht herstellt.

Dieses Gleichgewicht wird sich auch dann nach seiner Ansicht wieder herstellen, wenn man, anstatt einen Körper bei einer bestimmten Temperatur zu zersetzen, die Produkte seiner Zersetzung bei derselben Temperatur zusammenbringt, denn es würde ganz irrig sein, anzunehmen, dass bei gleichen Bedingungen zwei verschiedene Gleichgewichte statthaben könnten; der grösste Theil der zusammengebrachten Körper würde also unverbunden bleiben, und nur ein Bruchtheil ihrer Menge eine Verbindung unter Wärmeentwickelung eingehen.

Diese Betrachtungen lassen sich nun nach Lieben in der Art mit dem Deville'schen Versuch in Einklang bringen, dass man die grössten Theile der beiden Gase bei dem Versuch als unverbunden geblieben annimmt, während die Menge des gebildeten Ammoniumchlorids viel zu gering sein kann, um die Dampfdichtebestimmung in irgend einer Weise zu beeinflussen.

Es lässt sich hier allerdings auch das Gegentheil behaupten, und es ist schwer, zwischen diesen beiden Anschauungsweisen a priori eine Entscheidung zu treffen. Aber die Lieben'sche Erklärungsweise beweisst, wie die Thatsache, dass bei dem Zusammenkommen von Ammoniak und Chlorwasserstoff bei 350° Wärme frei wird, nicht hinreicht, um die Frage zu erledigen; man müsste ausserdem noch die frei gewordene Wärme messen. Lieben hat somit gezeigt, dass der Versuch Deville's weder für noch gegen die Hypothese der Spaltung spricht, und dass man ungehindert fortfahren kann, diese Hypothese zur Erklärung der anomalen Dampfdichten anzunehmen,

bis der Beweis ihrer Unhaltbarkeit durch schlagende Versuche geliefert ist.

Wurtz hat neuerdings in seinen Untersuchungen über das Amylenchlorhydrat (Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Amylen [Kohlenstoff und Wasserstoff]) und über das Amylenbromhydrat (Verbindung von Amylen mit Bromwasserstoffsäure [Brom und Wasserstoff]) eine bedeutende Stütze für die Lieben'sche Auffassungsweise gefunden.

Bestimmt man die Dampfdichten dieser Verbindungen bei einer hinreichend niedrigen Temperatur, so entsprechen sie ganz im Einklang mit dem Avogadro'schen Gesetz zwei Volumen und sind überdiess noch desshalb normal, weil sie in ziemlich weiten Temperaturgränzen constant bleiben, die z. B. für das Amylenchlorhydrat 94—194° C. sind. Ueberschreitet man dagegen eine bestimmte Temperatur, so spaltet sich das Chlorhydrat in Amylen und Salzsäure, das Bromhydrat in Amylen und Bromwasserstoff; die Dampfdichte beider Körper nimmt dann immer mehr ab, bis sie in einem Zeitpunkte, in welchem die Spaltung eine fast vollkommene zu sein scheint, 4 Volumen entspricht. Beim Erkalten vereinigen sich die getrennten Elemente von neuem; es finden sich aber nach dem Versuch stets Spuren von nicht verbundenem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff vor, die eine vorübergehende Zersetzung des Chlor- oder Bromhydrats hinlänglich beweisen. Wenn sich das Amylen während des Erkaltens nicht wiederum vollständig mit der bei erhöhter Temperatur freigewordenen Säure verbindet, so hat diess darin seinen Grund, dass die Verwandtschaftskraft dieser Körper zu ihrer volltändigen Wiedervereinigung nicht gross genug ist, was bei den Elementen des Ammoniumchlorids (Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure) der Fall ist.

Neuerdings hat Wurtz auch noch nachgewiesen, dass beim Zusammentreffen von Amylen und Bromwasserstoffgas in einem Ballon Wärme frei wird, wenn man auch den Ballon auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher das Amylenbromhydrat schon eine beträchtliche Neigung zur Spaltung zeigt, ohne jedoch schon vollständig gespalten zu sein. Diese schönen Versuche von Wurtz zeigen, in welcher Weise man die Untersuchungen von Deville aufzufassen hat, und lösen die Frage zu Gunsten des Avogadro'schen Gesetzes.

Aber selbst bei Annahme der Richtigkeit dieser Theorie darf man sich bei der praktischen Bestimmung der Molekulargewichte nicht ausschliesslich auf die Dampfdichten stützen, ohne sich der

Gefahr des Irrthums auszusetzen. Mögen die Dampfdichten normal oder anomal sein, sie können uns täuschen, und so ist es stets nöthig, die aus denselben hergeleiteten Molekulargewichte einer anderweitigen Prüfung zu unterwerfen.

Zum Zwecke dieser Prüfung kann man sich gewöhnlich der Methode der Substitution bedienen. Wie man dabei verfährt, wird am besten durch ein Beispiel klar:

Es giebt eine Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, die man Sumpfgas nennt. Aus der Dampfdichte dieses Gases leitet sich sein Molekulargewicht zu 16 ab. Können wir dieses als das wahre annehmen? Aus der Analyse hat sich ergeben, dass das Sumpfgas $3/4$ seines Gewichtes Kohlenstoff und $1/4$ Wasserstoff enthält; ist also sein Molekülargewicht 16, so muss es aus 12 Thln. Kohlenstoff bestehen, die einem oder mehreren Atomen dieses Elementes entsprechen (da wir das Atomgewicht des Kohlenstoffs als unbekannt voraussetzen) und aus 4 Theilen Wasserstoff = 4 Atomen, da das Atom Wasserstoff 1 wiegt. Da das Atom durch kein chemisches Agens weiter getheilt werden kann, so ist die geringste Menge Wasserstoff, die in der vorliegenden Verbindung durch einen anderen Körper ersetzt werden kann = 1, d. h. gleich $1/4$ des in der Substanz enthaltenen Wasserstoffs. Ist aber das Molekulargewicht des Sumpfgases wirklich 16, so müssen sich der Reihe nach $1/4$, $2/4$, $3/4$ endlich $4/4$ des Wasserstoffs durch ein anderes Element ersetzen lassen; wäre dagegen das Molekulargewicht des Sumpfgases nur 8, so bestände dieses Gas nur aus 6 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 2 Theilen Wasserstoff, und man könnte dann also nur die Hälfte oder allen Wasserstoff durch ein anderes Element ersetzen, nie aber ein Viertel. Wäre endlich das Molekulargewicht 32, so würde man 8 Wasserstoff erhalten, und man könnte denselben nach 8 verschiedenen Verhältnissen ersetzen.

Da sich nun im Sumpfgas der Wasserstoff höchstens in viererlei Verhältnissen durch andere Elemente ersetzen lässt, so ist das aus seiner Dampfdichte abgeleitete Molekulargewicht das wirkliche.

Atomgewicht. Zur Bestimmung der Atomgewichte giebt es zwei Methoden, die eine gründet sich auf die Annahme, dass ein Atom die geringste Menge eines Körpers vorstellet, die in Verbindungen eintreten kann; die andere stützt sich auf die specifische Wärme. Beide Methoden sind einander unentbehrlich, weil sie nicht in allen Fällen gleichzeitig anwendbar sind; in den Fällen aber, wo sie sich beide zusammen anwenden lassen, dienen sie zur gegenseitigen Controlle.

Erste Methode. Um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, ist die Kenntniss des Molekulargewichts dieses Körpers im freien Zustande und die aller oder doch wenigstens der Mehrzahl seiner Verbindungen erforderlich; ausserdem muss man die procentische Zusammensetzung der letzteren kennen. Man nimmt dann als Atomgewicht dieses Elementes diejenige ganze Zahl an, die der grösste gemeinschaftliche Nenner für seine in dem freien Molekül sowohl als in dem seiner Verbindungen enthaltenen Gewichtsmengen ist.

Es kann ja auch ein Molekül nur eine ganze Anzahl von Atomen enthalten, da diese untheilbar sind; und das Gewicht einer beliebigen Anzahl von Atomen muss stets durch das eines einzigen Atoms ohne Rest theilbar sein.

Da hier zum klaren Verständniss ein Beispiel am Platze sein wird, und wir zugleich damit die oben aufgestellte Behauptung, dass das Molekül Wasserstoff 2 Atome enthalte, beweisen können, wollen wir nun die Bestimmung des Atomgewichts dieses Elementes machen.

Vergleichen wir die Gewichte gleicher Volume von freiem Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, Tellurwasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Aethylen, ferner von Dämpfen von Propionsäure, Alkohol, Aether, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser, so ergeben sich als die Molekulargewichte dieser Körper die Zahlen, welche in nachstehender Tabelle, verglichen mit dem des Moleküls freien Wasserstoffs als Einheit, (nicht mit dem des Atoms, welches wir noch als unbekannt voraussetzen) zusammengestellt sind.

Namen der Körper.	Gewicht ihres Moleküls, bezogen auf das Wasserstoff-Molekül = 1.	Quantitative Zusammensetzung des Moleküls.	
		Menge des im Molekül enthaltenen Wasserstoffs.	Mengen von:
Wasserstoff	1	1	0 —
Chlorwasserstoff	18.25	$1/2$	17.75 Chlor.
Bromwasserstoff	40.50	$1/2$	40 Brom.
Jodwasserstoff	64.00	$1/2$	63.5 Jod.
Cyanwasserstoff	13.5	$1/2$	13 Kohlenstoff und Stickstoff.
Wasser	9	1	8 Sauerstoff.
Schwefelwasserstoff	17	1	16 Schwefel.
Selenwasserstoff	40.75	1	39.75 Selen.
Tellurwasserstoff	65.5	1	64.5 Tellur.
Ameisensäure	23	1	22 Kohlenstoff und Sauerstoff.
Ammoniak	8.5	$3/2$	7 Stickstoff.
Phosphorwasserstoff	17	$3/2$	15.5 Phosphor.
Arsenwasserstoff	39	$3/2$	37.5 Arsen.
Essigsäure	30	2	28 Kohlenstoff und Sauerstoff.
Aethylen	14	2	12 Kohlenstoff.
Propionsäure	37	3	34 Kohlenstoff und Sauerstoff.
Alkohol	23	3	20 Kohlenstoff und Sauerstoff.
Aether	37	5	32 Kohlenstoff u. Sauerstoff.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt uns, dass der grösste gemeinschaftliche Nenner der Zahlen $1/2$, 1, $3/2$, 2, 3, 5, [welche nämlich das Gewicht Wasserstoff ausdrücken, das sich in den Molekülen der

verschiedenen untersuchten Verbindungen findet] = 1/2 ist. 1/2 stellt also das Atomgewicht des Wasserstoffs dar. Da nun aber alle in den Tabellen angeführten Gewichte sich auf das Molekül (Wasserstoff als Einheit gesetzt) beziehen, so will selbstverständlich die Zahl 1/2 nichts weiter sagen, als dass 1 Atom Wasserstoff halb so viel wiegt wie 1 Molekül. Setzt man nun als Gewichtseinheit das Gewicht des Atoms anstatt das des Moleküls, so wird dieses gleich 2, und alle in der vorstehenden Tabelle angeführten Zahlen müssen verdoppelt werden. — Wir erhalten somit die Tabelle:

Namen der Körper.	Molekulargewicht auf das Gewicht des Wasserstoff-Atoms bezogen.	Quantitative Zusammensetzung des Moleküls.		
		Menge des im Molekül enthaltenen Wasserstoffs.	Mengen von:	
Wasserstoff	2	2	0	—
Chlorwasserstoff	36.5	1	35.5	Chlor.
Bromwasserstoff	81	1	80	Brom.
Jodwasserstoff	128	1	127	Jod.
Cyanwasserstoff	27	1	26	Kohlenstoff.
Wasser	18	2	16	Sauerstoff.
Schwefelwasserstoff	34	2	32	Schwefel.
Selenwasserstoff	81.50	2	79.50	Selen.
Tellurwasserstoff	131.0	2	129	Tellur.
Ameisensäure	46	2	44	Kohlenstoff u. Sauerstoff.
Ammoniak	17	3	14	Stickstoff.
Phosphorwasserstoff	34	3	31	Phosphor.
Arsenwasserstoff	78	3	75	Arsen.
Essigsäure	60	4	56	Kohlenstoff u. Sauerstoff.
Aethylen	28	4	24	Kohlenstoff.
Propionsäure	74	6	68	Kohlenstoff u. Sauerstoff.
Alkohol	46	6	40	Kohlenstoff u. Sauerstoff.
Aether	74	10	64	Kohlenstoff u. Sauerstoff.

Nachdem wir den Beweis geliefert haben, dass 1 Molekül Wasserstoff aus 2 Atomen zusammengesetzt ist, wollen wir uns derselben Methode bedienen, um das Atomgewicht des Stickstoffs zu bestimmen, indem wir nun aber, wie dies allgemein geschieht, alle Molekulargewichte auf das Gewicht des Atoms, nicht mehr auf das des Moleküls Wasserstoff beziehen. Wir untersuchen zu dem Zweck wie im vorhergehenden Falle die Molekulargewichte und die Zusammensetzung verschiedener flüchtiger stickstoffhaltiger Verbindungen, z. B. des Stickoxyduls, des Stickoxyds, der Untersalpetersäure, des Salpetersäurehydrats, des Salpetersäureanhydrids und des Ammoniaks, und stellen sie in folgender Tabelle zusammen:

Namen der Körper.	Gewicht ihres Moleküls, bezogen auf das Wasserstoff-Atom = 1.	Gehalt der Körper an Stickstoff.	Gehalt der Körper an:
Stickoxydul	44	28	16 Sauerstoff.
Stickoxyd	30	14	16 Sauerstoff.
Untersalpetersäure ...	46	14	32 Sauerstoff.
Salpetersäurehydrat ..	63	14	49 Sauerstoff u. Wasserstoff.
Salpetersäureanhydrid .	108	28	80 Sauerstoff.
Ammoniak	17	14	3 Wasserstoff.
Stickstoff	28	28	— —

Wir sehen hier, dass der Stickstoff in das Molekül der in dieser Tabelle enthaltenen Körper mit einem Gewicht von bald 14, bald 28 eintritt. 14 ist der grösste gemeinschaftliche Nenner dieser Zahlen und stellt somit das Atomgewicht des Stickstoffs dar. Wollte man diese Schlussfolgerung umstossen, so müsste erst eine neue Verbindung des Stickstoffs aufgefunden werden, in deren Molekül eine Gewichtsmenge Stickstoff einträte, die einem Bruchtheil von 14 entspräche.

Die zweite Methode verdanken wir Dulong und Petit, welche, mit den in der vorhergehenden Weise bestimmten Atomgewichten einzelner Elemente bereits bekannt, die Beobachtung machten, dass man, um den Atomgewichten proportionale Gewichte der Elemente in der Temperatur um einen Grad zu erhöhen, stets derselben Wärmemenge bedarf.

23 Gr. Natrium, 32 Gr. Schwefel, 118 Gr. Zinn, 31 Gr. Phosphor u. s. w. bedürfen also, um in ihrer Temperatur um 1^0 erhöht zu werden, einer gleichen Wärmemenge, die wir vorläufig mit P bezeichnen wollen.

Da man nun unter spec. Wärme oder Wärmecapacität die Wärmemenge versteht, die zur Erhöhung der Gewichtseinheit eines Körpers um 1^0 erforderlich ist, wollen wir mit Hinzuziehung von P die spec. Wärme der vier genannten Elemente zu bestimmen suchen.

P erhöht die Temperatur von 23 Gr. Natrium um 1^0, 1 Gr. wird, um in seiner Temperatur um gleich viel erhöht zu werden, 23 Mal weniger, d. h. $\frac{P}{23}$ Wärme bedürfen. $\frac{P}{23}$ ist also die spec. Wärme des Natriums, während entsprechend die des Schwefels $\frac{P}{32}$, die des Zinns $\frac{P}{118}$, die des Phosphors $\frac{P}{31}$ sein wird. Mit Zunahme der Atomgewichte nimmt also die spec. Wärme der Körper ab in der Art, dass bei der Annahme der Atomgewichte 1, 2, 4, 8, 16 etc. die spec. Wärmen 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ werden. Das Produkt einer Multiplication bleibt nun constant, wenn bei der 2-, 3-, 4-maligen Abnahme des einen seiner beiden Factoren der andere gleichzeitig 2, 3, 4 Mal zunimmt. Durch Multiplication der durch physikalische Methoden erhaltenen spec. Wärmen der verschiedenen Elemente mit deren Atomgewichten muss man also stets ein und dieselbe constante Zahl, d. h. P finden; es ist also das Produkt des Atomgewichts des Natriums mit seiner spec. Wärme $\frac{P \times 23}{23} = P$, ebenso wie das Produkt des Atomgewichts des Schwefels mit seiner spec. Wärme $\frac{P \times 32}{32} = P$ sein wird u. s. f.

Die Constante P ist numerisch bestimmt und annähernd zu 6.666 gefunden worden. Um x, das Atomgewichts eines Elements, zu finden, bestimmt man die spec. Wärme C des letzteren und stellt dann die Gleichung $C \times x = 6.666$ auf, die x (das gesuchte Atomgewicht) $= \frac{6.666}{C}$ finden lässt; man erhält also das Atomgewicht eines Elements, indem man die Zahl 6.666 durch die gefundene spec. Wärme dividirt.

Es ist somit nach Dulong und Petit die spec. Wärme der Elemete ihrem Atomgewicht umgekehrt proportional. Soll diese Methode zur Bestimmung des Atomgewichts dienen, so müssen sich die Körper

bei der Bestimmung ihrer spec. Wärme in untereinander vergleichbaren Zuständen befinden; es könnte also die spec. Wärme der Gase nicht zur Bestimmung ihrer Atomgewichte in Hülfe gezogen werden. Doch kann man in solchen Fällen auf einem Umwege zu dem gewünschten Resultate gelangen.

Nach Voestyn behält in den zusammengesetzten Körpern jedes Atom seine spec. Wärme bei.

Enthält ein zusammengesetzter Körper in seinem Molekül zwei, drei, vier etc. einfache Atome, so ist das Produkt der specifischen Wärme durch sein Molekulargewicht = 2, 3, 4 etc. Mal der Constanten 6.666.

Um also das Atomgewicht eines Gases zu bestimmen, sucht man dasselbe durch Vereinigung mit einem anderen Körper in eine in festem Zustande bestehende Verbindung zu verwandeln, deren spec. Wärme man alsdann nach den bekannten Methoden bestimmen kann. Multiplicirt man darauf die für die Wärmecapacität gefundene Zahl mit dem Molekulargewichte der Verbindung und dividirt dieses Produkt durch 6.666, so ergiebt der so erhaltene Quotient die im Molekül enthaltene Atomzahl. Aus der Analyse der Verbindung und der Kenntniss des Atomgewichtes eines der beiden sie bildenden Elemente ergiebt sich das Atomgewicht des andern von selbst.

Um z. B. das Atomgewicht des Sauerstoffs nach der eben besprochenen Methode zu bestimmen, verbindet man dieses Gas mit Wasserstoff zu Wasser, das man auf seine spec. Wärme untersucht, oder dessen spec. Wärme man gleich 1 setzt, da man dieselbe bekanntermaassen als Einheit angenommen hat; dann sucht man das Molekulargewicht des Wassers, das man zu 18 findet; die Zahl P, d. h. kurz 6, geht in 18 dreimal auf. Wasser enthält folglich drei einfache Atome. Aus der Analyse des Wassers wissen wir ferner, dass auf 18 Wasser 16 Sauerstoff und 2 Wasserstoff kommen, und erinnern uns auch, dass wir in früheren Erörterungen das Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1 angenommen haben, folglich müssen wir das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 annehmen. Wäre dies nicht der Fall und das Atomgewicht geringer als 16, so müsste alsdann mehr als ein Atom desselben in einem Molekül Wasser enthalten sein, welches somit, da es schon zwei Atome Wasserstoff enthält, im Ganzen aus mehr als aus drei Atomen bestehen müsste, was den aus der specifischen Wärme des Wassers abgeleiteten Schlüssen durchaus widerspricht.

Wenn wir im oben besprochenen Fall 18 nicht durch 6.666, sondern einfach durch 6 dividirt haben, so erklärt sich dieses durch den Umstand, dass P nicht absolut constant ist, sondern zwischen 6 und 7 schwankt; wir haben 6.666 nur als Durchschnittszahl angenommen. Diese scheinbare Ungenauigkeit beeinträchtigt weder das Gesetz, noch die daraus gefolgerten Resultate im Geringsten. Die specifischen Wärmen können nur annähernd bestimmt werden, da uns die Wärmemenge unbekannt ist, die ein Körper zu seiner Ausdehnung während der Erwärmung braucht, eine Wärmemenge, die eine Fehlerquelle sein muss, da sie sich bei dem Versuch der wahren specifischen Wärme beigesellt. Die geringe Abweichung, die wir in diesem Falle zwischen Theorie und Versuch beobachten, hat jedoch keinen die Resultate benachtheiligenden Einfluss. Wenn sie auch wirklich die Atomgewichte nur annähernd zu bestimmen gestattet, so ist diese Annäherung dennoch hinreichend gross, um mit Hülfe der Analysen der Verbindungen derjenigen Körper, deren Atomgewichte man sucht, diese letzteren auf das Genaueste festzustellen.

Es sei z. B. unsere Aufgabe, uns mit dem Atomgewicht des Silbers bekannt zu machen. Wir dividiren die Zahl 6.666 durch die spec. Wärme des Silbers, die man zu 0.05701 gefunden hat, und erhalten dann $\frac{6.666}{0.05701} = 117$; andererseits verbinden wir das Silber mit Chlor und finden durch die Analyse des erhaltenen Silberchlorides, dass dasselbe auf 35.5 Chlor 108 Silber enthält.

Da nun 35.5 das Gewicht eines Atoms Chlor darstellt, so könnte dasselbe mit 1, 2, 3, 4 etc. Atomen Silber verbunden sein, und hieraus ergiebt sich, je nach den verschiedenen Annahmen, die wir machen, das Atomgewicht des Silbers zu 108, 54, 27 etc.

Andererseits könnte man annehmen, dass das Silberchlorid für 1 Atom Silber 2, 3, 4 etc. Atome Chlor enthält, so dass die Silbermenge, die mit 35.5 Atomen Chlor verbunden ist, nur die Hälfte, ein Viertel, ein Fünftel seines Atomgewichtes darstellte; dann müsste nach den verschiedenen Annahmen das Atomgewicht des Silbers 216, 324, 432, 540 etc. sein.

Man könnte manche andere Annahme machen, würde aber doch immer, wie sie auch sein möge, stets für das Atomgewicht des Silbers Werthe erhalten, die von der durch die specifische Wärme gefundenen Zahl 117 einen bedeutenden Abstand haben. Nur eine Annahme giebt einen Werth, der sich hinreichend dieser Zahl nähert, und das ist diejenige, nach der man das Atomgewicht zu 108 ableitet;

108 muss also als das wahre Atomgewicht des Silbers angenommen werden.*)

Es bleibt jetzt noch übrig, die Atomgewichte der verschiedenen Elemente hinzuzufügen.

Wie schon früher bemerkt, darf man sie nicht mit den alten Aequivalenten verwechseln, von denen sie häufig ein Vielfaches sind, mit denen sie auch nicht selten in noch weniger einfachem Verhältniss stehen.

Wir stellen daher in der folgenden Tabelle die Aequivalente den Atomgewichten gegenüber, was schon desshalb nöthig ist, weil man sich in älteren Lehrbüchern ausschliesslich der ersteren bedient hat.

In dieser Tabelle sind vier Colonnen, die erste giebt die Namen der Elemente an, die zweite enthält die Symbole, mit welchen man sie gewöhnlich bezeichnet, in der dritten ist ihr Atomgewicht, in der vierten ihr Aequivalent zu finden.

Es sei ferner noch bemerkt, dass die mit einem Sternchen bezeichneten Körper solche sind, die wegen ihrer Unwichtigkeit, Seltenheit oder unvollständigen Kenntniss eine bis ins Kleinste gehende Behandlung überflüssig machen.

---

*) Drei Körper, das Bor, das Silicium und der Kohlenstoff, haben ein Atomgewicht, welches nicht mit dem von der specifischen Wärme abgeleiteten zusammenfällt. Dieser Umstand kann aber nicht als Beweis gegen das Gesetz angeführt werden, da schon die specifischen Wärmen der allotropischen Zustände, in denen diese Körper vorkommen, unter sich verschieden sind.

Namen der Elemente.	Symbole.	Atom-gewichte.	Aequivalente.
Wasserstoff	H	1	1
Chlor	Cl	35.5	35.5
Brom	Br	80	80
Jod	I	127	127
Fluor	Fl	19	19
Sauerstoff	O	16	8
Schwefel	S	32	16
Selen	Se	79.50	39.75
Tellur	Te	129	64.5
Bor	B	11	11
Kohlenstoff	C	12	6
Silicium	Si	28	21
Zirconium*	Zr	89.6	33.6
Zinn	Sn	118	59
Titan*	Ti	50	25
Thorium*	Th	231.5	57.87
Stickstoff	N	14	14
Phosphor	P	31	31
Arsen	As	75	75
Antimon	Sb	122	122 od. 61
Wismuth	Bi	210	105
Kalium	K	39	39
Natrium	Na	23	23
Lithium*	Li	7	7
Caesium*	Cs	133.036	133.036
Rubidium*	Rb	85.36	85.36
Thallium*	Tha	204	204
Silber	Ag	108	108
Baryum	Ba	137	68.5
Strontium	Sr	87.5	43.75
Calcium	Ca	40	20
Magnesium	Mg	24	12
Beryllium*	Be	14	7
Yttrium*	Yt	64.80	32.18
Erbium*	Erb	Unbekannt.	Unbekannt.

Namen der Elemente.	Symbole.	Atom-gewichte.	Aequivalente.
Therbium*	The	Unbekannt.	Unbekannt.
Cerium*	Ce	92	46
Lanthan*	La	92.8	46.4
Didym*	Di	96	48
Blei	Pb	207	103.5
Quecksilber	Hg	200	100
Kupfer	Cu	63	31.5
Zink	Zn	65.02	32.51
Cadmium	Cd	112	56
Nickel	Ni	59	29.5
Cobalt	Co	59	29.5
Chrom	Cr	53.5	26.75
Mangan	Mn	55	27.5
Eisen	Fe	56	28
Molybdaen*	Mo	96	48
Wolfram*	W	184	92
Vanadium*	V	68.5	68.5
Uranium*	U	120	60
Aluminium	Al	27.5	13.75
Niobium*	Nb	94	
Pelopium*	Pe	Unbekannt.	Unbekannt.
Tantal*	Ta	230.5	92.2
Gold	Au	196.5	98.25
Platin	Pt	197	98.5
Osmium*	Os	197	98.5
Iridium*	Ir	197	98.5
Rhodium*	Rh	104	52
Palladium*	Pd	106.5	53.25
Ruthenium*	Ru	104	52
Indium*	In	Unbekannt.	35.919

Bezeichnungen, Formeln und chemische Gleichungen. — Die chemische Bezeichnungsweise hat die Aufgabe, die verschiedenen uns bekannten Körper durch abgekürzte Formeln darzustellen, welche deren Molekulargewichte nebst ihrer qualitativen und quanti-

tativen Zusammensetzung ausdrücken, indem sie gleichzeitig die Umwandlungen einzusehen gestatten, die die Körper zu erleiden im Stande sind. Um derartige Formeln zu erhalten, wählt man ein Symbol, welches ein Atom (nicht ein Molekül) von jedem Element darstellt. Es sind dies die in der vorhergehenden Tabelle angeführten Zeichen. Man erhält sie meistens, indem man den ersten Buchstaben des lateinischen Namens des Körpers nimmt, so z. B. O für Sauerstoff (Oxygenium), S für Schwefel (Sulfur) etc. Bei den Körpern, deren Namen mit demselben Buchstaben anfängt, behält man diesen für das am längsten bekannte Element bei, während man bei den übrigen die beiden ersten Buchstaben ihres Namens zu Hülfe zieht, so bezeichnet man von denen mit S anfangenden den Schwefel mit S, während die Zeichen für Selen Se, für Silicium Si sind.

Doch auch von dieser Regel giebt es einige Ausnahmen, indem man in einigen Fällen anstatt der zwei ersten Buchstaben den ersten und einen aus der Mitte des Wortes nimmt. So ist z. B. die Bezeichnung für Arsen: As, für Zinn (Stannum) Sn, für Antimon (Stibium) Sb, und für Quecksilber (Hydrargyrum) Hg.

Da das Symbol eines jeden Elementes nicht nur dessen Natur, sondern zugleich auch die Grösse seines Atomgewichts ausdrückt, lassen sich auch die zusammengesetzten Moleküle mit Hülfe der chemischen Zeichen bezeichnen; man schreibt nämlich die verschiedenen, das Molekül bildenden Atome nebeneinander, indem man jedem derselben einen Exponenten beigiebt, der die Zahl ausdrückt, in der die Atome vorhanden sind. Ist dieser Exponent gleich eins, so wird er nicht besonders geschrieben. So stellt SO_3 das Molekül einer Verbindung dar, die aus einem Atom Schwefel und drei Atomen Sauerstoff besteht. Man ist bei der symbolischen Schreibweise übereingekommen, stets demjenigen Theil der Verbindung, der sich am electropositivsten verhält, den ersten Platz zu geben, doch wird diese Regel nur bei den bloss aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen streng eingehalten.

Es leuchtet ein, dass die soeben besprochenen Formeln der qualitativen Zusammensetzung der Körper einen Ausdruck verleihen; ebenso sieht man ein, dass aus ihnen das Molekulargewicht eines Körpers ersichtlich wird.

Das Gewicht eines Moleküls ist gleich der Summe der Gewichte der in ihm enthaltenen Atome. Um dasselbe zu finden, multiplicirt man das Atomgewicht eines jeden der das Molekül bildenden Elemente mit seinem Exponenten und addirt die Produktzahlen zu einander.

Beispielsweise wollen wir hier das Molekulargewicht des Glycerins berechnen, dessen Formel $C_3H_8O_3$ ist.

3 Atome Kohlenstoff wiegen $3 \times 12 = 36$
8 Atome Wasserstoff wiegen $8 \times 1 = 8$
3 Atome Sauerstoff wiegen $3 \times 16 = 48$
Das Molekulargewicht des Glycerins ist also $= 92$

Endlich drücken diese Formeln auch noch die procentische Zusammensetzung der Körper aus; kennt man die Mengen der Elemente, die in einer bestimmten, das Molekül darstellenden Gewichtsmenge, der Verbindung vorhanden sind, so lässt sich aus diesen durch eine einfache Proportion die procentische Zusammensetzung ableiten.

Es sei z. B. die procentische Zusammensetzung der Essigsäure $C_2H_4O_2$ zu finden. Man bestimmt zunächst das Molekulargewicht dieser Säure, das man zu 60 findet; man enthält 2 Atome = 24 Kohlenstoff, 4 Atome = 4 Wasserstoff und 2 Atome = 32 Sauerstoff.

Dann stellt man folgende Proportionen auf:

1) $60 : 24 = 100 : x; \; x = 40$
2) $60 : 4 = 100 : x; \; x = 6.66$
3) $60 : 32 = 100 : x; \; x = 53.33$

Die Essigsäure $C_2H_4O_2$ enthält also 40% C, 6,66% H und 53.33% O.

Nachdem wir auf diese Weise erfahren haben, wie man mit Hülfe einer Formel die qualitative und quantitative Zusammensetzung und das Molekulargewicht einer durch dieselbe dargestellten Verbindung ermitteln kann, wollen wir jetzt umgekehrt auch sehen, wie man für einen gegebenen Körper eine Formel feststellen kann.

Zunächst muss man sich, um die Formel für einen zusammengesetzten Körper zu finden, mit dessen procentischer Zusammensetzung bekannt machen und sein Molekulargewicht bestimmen; durch eine Reihe von Proportionen berechnet man dann die Zusammensetzung der Gewichtsmenge des Körpers, die ein Molekül desselben darstellt; hierauf dividirt man die Mengen der verschiedenen ihn zusammensetzenden Elemente durch ihre Atomgewichte; der erhaltene Quotient giebt an wieviel Atome von jedem in der Verbindung vorhanden sind; schliesslich schreibt man die Symbole für die verschiedenen, die Verbindung bildenden Elemente neben einander, indem man mit dem elektropositivsten beginnt und schreibt diesen Symbolen als Exponenten oder Indices die Anzahl der gefundenen Atome bei.

Ein specielles Beispiel diene zur Erläuterung: Angenommen es sei die Formel der Propionsäure aufzustellen. Aus der angestellten

Analyse dieser Verbindung ergiebt sich, dass dieselbe 48.648% Kohlenstoff, 43.243% Sauerstoff und 8.108% Wasserstoff enthält. (Die Summe dieser Zahlen giebt 99.999 oder 100 bis 1/1000 genau). Das Molekulargewicht der Säure ergiebt sich zu 74.

Nun stellen wir folgende Proportionen auf:

1) 100 : 48.648 = 74 : x; x = 35.999 oder nahezu = 36

2) 100 : 43.243 = 74 : x; x = 31.999 „ „ = 32

3) 100 : 8.108 = 74 : x; x = 5.999 „ „ = 6

Ein Molekül Propionsäure wiegt also 74 und enthält 36 Kohlenstoff, 32 Sauerstoff und 6 Wasserstoff.

Da nun ein Atom Kohlenstoff 12 wiegt, erhalten wir die in einem Molekül Propionsäure enthaltene Anzahl von Kohlenstoffatomen, wenn wir 36, die Kohlenstoffmenge, die im Molekül der Säure enthalten ist, durch 12 dividiren; $\frac{36}{12} = 3$; die Säure enthält also 3 Atome Kohlenstoff; 16 ist das Atomgewicht des Sauerstoffs; $\frac{32}{16} = 2$; die Säure enthält also 2 Atome Sauerstoff. Da ein Atom Wasserstoff 1 wiegt, und im Säuremolekül 6 Wasserstoff vorhanden sind, schliessen wir, dass die Säure 6 Atome Wasserstoff enthält. Die Formel der Propionsäure ist also $C_3H_6O_2$.

Man ist nicht selten genöthigt in der Formel anzudeuten, dass mehrere Moleküle ein und derselben Substanz an der Reaction Theil nehmen; in solchen Fällen schreibt man die Zahl, in welcher diese Moleküle einwirken, als Coëfficient links vor die Formel; man schreibt z. B., um 3 Moleküle Propionsäure anzudeuten: 3 $C_3H_6O_2$.

Um sich nun schliesslich über die bei einer Reaction vorgehenden Erscheinungen Rechenschaft geben zu können, drückt man diese durch Gleichungen aus. In diesen Gleichungen enthält die linke Seite die Formeln der verschiedenen in die Reaction eintretenden Verbindungen, mit den Coefficienten, die anzeigen, wieviel Moleküle von jeder einzelnen dieser Verbindungen in Wirkung treten; die rechte, von der linken durch das Gleichheitszeichen = getrennte Seite, enthält die Formeln der durch die Reaction neugebildeten Substanzen. Da bei chemischen Reactionen nichts verloren geht, so muss die rechte Seite genau dieselben Atome enthalten, wie die linke, nur in verschiedener Weise gruppirt.

Als Beispiel einer chemischen Gleichung führen wir die bei der Bildung des Kaliumchlorides KCl aus Chlorwasserstoffsäure HCl und Kaliumhydrat KHO vor sich gehende Reaction an:

$$KHO + HCl = KCl + H_2O$$

Kaliumhydrat. Chlorwasserstoffsäure. Kaliumchlorid. Wasser.

Das Atom Kalium, die zwei Atome Wasserstoff, das Atom Sauerstoff und das Atom Chlor, aus welchen die linke Seite besteht, finden sich alle, aber verschieden gruppirt, auf der rechten Seite wieder vor.

Radikale, Atomigkeit, Valenz der Radikale.

Unter Radikal versteht man in der Chemie jedes Atom oder jeden Atomcomplex, der durch doppelte Zersetzung von einer Verbindung in eine andere übergehen oder für sich im freien Zustand bestehen und direkt in Verbindung eintreten kann. Besteht das Radikal aus einem einfachen Atom, so nennt man es einfaches Radikal, während man ihm den Namen zusammengesetztes Radikal beilegt, wenn es durch eine Atomgruppe gebildet wird. Mit einem Wort: der Begriff, „einfaches Radikal“ ist mit dem des Atoms gleichbedeutend, während man unter einem zusammengesetzten Radikal einen Atomcomplex versteht, der die Rolle eines einfachen Atoms spielt. Die folgenden Formeln dienen dazu, das Verständniss des Wortes Radikal zu erläutern.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorwasserstoffsäure. Kaliumhydrat. Kaliumchlorid. Wasser.

Die Atome H, Cl und K sind einfache Radikale, weil die durch doppelte Zersetzung von einer Verbindung in die andere übergehen, und jedes von ihnen nur ein einziges Atom enthält, während der Rest HO des Moleküls des Kaliumhydrats, obwohl er nicht für sich dargestellt werden kann, als ein zusammengesetztes Radikal bezeichnet werden muss, da er gleichfalls von einer Verbindung in die andere übergegangen ist. In folgendem Beispiel sehen wir ein isolirbares zusammengesetztes Radikal:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$

Aethylen. Chlor. Aethylenchlorid.

Da das Aethylen sich, gerade wie ein Element, direkt mit dem Chlor verbinden kann, muss es als zusammengesetztes Radical betrachtet werden.

Die erste bei der Untersuchung der Radikale in Betrachtung zu ziehende Eigenschaft derselben ist deren Sättigungscapacität. Wir untersuchen dieselbe zunächst bei den einfachen Radikalen, die wir

von jetzt an, zur Vermeidung von Missverständnissen, einfach Atome nennen wollen.

Wir haben an einer anderen Stelle gesehen, dass das Aequivalent des Sauerstoffs, d. h. diejenige Gewichtsmenge dieses Körpers, die sich für einen Wasserstoff substituirt oder sich mit ihm verbindet, gleich 8 ist, dass das Atom Sauerstoff aber 16 wiegt, das des Wasserstoffs als Einheit genommen; mit anderen Worten: dass ein Atom Sauerstoff an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff tritt oder sich mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet. Andererseits wissen wir, dass das Aequivalent des Chlors, ebenso wie sein Atomgewicht 35.5 ist; es kann sich daher ein Atom Chlor nur mit einem einzigen Atom Wasserstoff verbinden oder an dessen Stelle treten.

Wir folgern nun aus diesen soeben betrachteten Thatsachen, dass ein Atom Chlor zur Sättigung nur halb so viel Wasserstoff bedarf, als ein Atom Sauerstoff, und drücken dies aus, indem wir sagen: das Chlor ist einatomig, während der Sauerstoff zweiatomig ist.

Aehnliche Betrachtungen zeigen uns, dass ein Atom Bor sich mit drei Atomen Chlor, d. h. mit drei Atomen eines einatomigen Körpers verbinden kann, ebenso wie ein Atom Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff oder Chlor, 1 Atom Phosphor 5 Atome Chlor zu binden im Stande ist. Wir schliessen daraus, dass das Bor drei-, der Kohlenstoff vier-, der Phosphor endlich fünfatomig sei. Man nennt deshalb: Einatomig die Radikale, die sich mit 1 Atom Wasserstoff verbinden oder dessen Stelle einnehmen. Zweiatomig diejenigen, welche zwei Atome von Wasserstoff oder einen andern einatomigen Körper zu binden oder an die Stelle von zwei Atomen eines solchen einzutreten vermögen. Dreiatomig solche die zu ihrer Sättigung drei Atome eines einatomigen Körpers bedürfen, u. s. f.

Wenn im Vorhergehenden von Radikalen, die sich „mit 1 Atom Wasserstoff verbinden oder an dessen Stelle treten können", die Rede war, so ist damit nichts unrichtiges gesagt worden. Die Bezeichnung: „sich mit einem Atom verbinden," entspricht in der That durchaus der „sich dafür ersetzen lassen." Jeder stabile Körper kann als ein im Gleichgewicht befindlicher molekularer Aufbau betrachtet werden. Es folgt daraus, dass in einem Molekül, wo jedes Atom eine Kraft darstellt, die durch ein Atom dargestellte Kraft der Resultante der Kräfte aller anderen Atome gleich und entgegengesetzt wirkend ist. Wir können uns z. B. das Gleichgewicht des Alkoholmoleküls C_2H_6O

nur unter Annahme der Bedingung vorstellen, dass die Kraft, die je einem der das Molekül bildenden 9 Atome beigelegt ist, genau der Resultante der durch die 8 anderen Atome dargestellten Kräfte das Gleichgewicht hält, dass also C_2H_6 dieselbe Kraft darstellt, wie O, C_2H_5O dieselbe Kraft wie H, C dieselbe Kraft wie CH_6O etc. Giebt man dieses zu, so erhellt daraus, dass z. B. ein Atom Chlor einem Atom Wasserstoff substituiren nichts anders heisst, als dieses Atom Chlor mit der Atomgruppe verbinden, die vorher mit dem Wasserstoffatom verbunden und im Gleichgewicht war, die also denselben Werth wie ein isolirtes Atom Wasserstoff hat.

Um die Atomigkeit oder Sättigungscapacität der Elemente zu zu finden, stellt man zunächst deren Atomgewicht fest und verbindet sie dann mit der grösst] möglichsten Menge] Wasserstoff oder irgend eines anderen Körpers von gleicher Atomigkeit (z. B. mit Chlor, Brom etc.) Man findet auf diese Weise, mit wie vielen dieser einatomigen Radikale sich ein Atom des zu untersuchenden Elementes im Maximum zu verbinden im Stande ist. Die gefundene Zahl ist die gesuchte Atomigkeit.

Es sei z. B. die Atomigkeit des Kohlenstoffs zu finden. Nach Bestimmung seines Atomgewichts, geht man zum Studium der verschiedenen Verbindungen über, die er mit dem Wasserstoff eingehen kann, und findet alsdann, dass die Verbindung, in welcher ein Atom C mit der grössten Menge Wasserstoff verbunden ist, durch die Formel CH_4 dargestellt wird. Man schliesst aus dieser Thatsache, dass der Kohlenstoff vieratomig ist. Die Atomigkeit eines Körpers stellt also die Zahl dar, die die grösste Menge eines einwerthigen Radikals ausdrückt, die sich mit diesem Körper verbinden kann. Uebrigens folgt hieraus noch nicht, dass alle Verbindungen eines mehratomigen Körpers der grössten Sättigungscapacität dieses Körpers entsprechen müssen. Er kann im Gegentheil meistens alle, wenigstens aber eine grosse Zahl der weniger gesättigten Verbindungen eingehen, die die Theorie voraussehen lässt. Nehmen wir z. B. die Verbindung $R^{IV}H_4$ des vieratomigen Radicals R^{IV}, so können wir im Allgemeinen voraussetzen, dass auch die Verbindungen $R^{IV}H_3$, $R^{IV}H_2$, $R^{IV}H$ möglich sind. Dies ist z. B. beim Zinn in der That der Fall. Dieses Metalloid kann sich viermal mit dem einatomigen zusammengesetzten Radikal (C_2H_5) unter Bildung des Körpers $Sn^{IV}(C_2H_5)_4$ verbinden, daneben existiren aber auch noch die Verbindungen $Sn^{IV}(C_2H_5)_3$ und $Sn^{IV}(C_2H_5)_2$. Thatsachen der Art werden von vielen Chemikern unter der An-

nahme erklärt, dass demselben Körper mehrere Atomigkeiten zukommen.

Im vorliegenden Werke soll das Wort: Atomigkeit nur die Maximum-Sättigungscapacität eines Körpers ausdrücken, unter der Annahme, dass alle niedrigeren Verbindungsgrade unvollständige, nicht gesättigte Stufen sind.

Da es nun gut ist für den jedesmaligen Substitutionswerth eines Atoms oder zusammengesetzten Radikals einen Ausdruck zu haben, bedienen wir uns zur Bezeichnung dieser Eigenschaft des von A. W. Hofmann vorgeschlagenen Wortes Quantivalenz und sprechen also von monovalenten, bivalenten, trivalenten etc. Radikalen.

In diesem Sinne kann man sagen dass das vieratomige Blei in den meisten seiner Verbindungen bivalent aufträte.

Wir bezeichnen die Quantivalenz eines Radikals, indem wir dessen Symbol oben mit der ihr entsprechenden Anzahl von Apostrophen versehen. Doch braucht man zur leichteren Uebersicht bei einer drei überschreitenden Zahl die römischen Zahlen IV, V, VI etc., während wir bei dem monovalenten Radicalen den Apostroph ganz weglassen. Wir haben so die Zeichen:

$$Cl.\ O''\ B^{IV}\ C^{IV}\ P^{V}$$

Chlor ist monovalent, Sauerstoff bivalent, Bor trivalent, Kohlenstoff quadrivalent etc.

Wir müssen hier noch hinzufügen, dass die Apostrophe oder römischen Ziffern nur die Quantivalenz, d. h. den jedesmaligen Substitutionswerth der Körper bezeichnen, nicht aber deren Atomigkeit, diese stellt einen absoluten, unveränderlichen Werth dar und ist ein für allemal bekannt. Die Quantivalenz dagegen, die sich je mit den Verbindungen ändert, in die ein und dasselbe Radikal eintritt muss sorgfältig angezeigt werden.

Die Unveränderlichkeit der den Elementen zukommenden Atomigkeit giebt weiteren Aufschluss über die der zusammengesetzten Radikale. Denn diese sind in der That nichts anders als unvollständig gesättigte Moleküle, die das Bestreben haben, sich vollständig zu sättigen.

So kann sich der Kohlenstoff, welcher im Sumpfgas $C\ H_4$ vollständig gesättigt ist, nichts destoweniger auch bloss mit drei, zwei oder einem Molekül Wasserstoff verbinden; dann sind aber die aus dieser Verbindung hervorgegangenen neuen Moleküle ungesättigt, und haben das Bestreben sich durch Aufnahme von soviel Wasser-

stoff zu vervollständigen, als sie zum Uebergang in die gesättigte Verbindung CH^4 nöthig haben.

Es folgt hieraus, dass CH_3 zum Uebergang in die Verbindung CH^4 nur noch ein einatomiges Atom aufnehmen kann, es ist daher ein einatomiges Radikal; CH_2 kann dagegen zwei einatomige oder ein zweiatomiges Atom aufnehmen, es wird daher ein zweiatomiges Radikal sein. CH endlich stellt ein dreiatomiges Radikal dar, da es um gesättigt zu werden drei einatomige oder ein dreiatomiges Atom aufnehmen muss.

Wenn auch die drei soeben erwähnten Radikale für sich im freien Zustand nicht bekannt sind, so kann man sie doch als in verschiedenen Verbindungen vorhanden annehmen:

Es findet sich z. B. das Radikal:

CH_3 im Methylchlorid $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

CH_2 im Methyleniodid $\left.\begin{matrix} (CH_2)'' \\ J_2 \end{matrix}\right\}$

CH in dem Chloroform $\left.\begin{matrix} (CH)''' \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$

Wie diese Beispiele zeigen, bestimmt man auch die Atomigkeit der zusammengesetzten Radikale durch ihre Verbindungen mit einatomigen Körpern. Es würde nicht möglich sein, die Sättigungscapacität eines Radikals aus seinen Verbindungen mit mehratomigen Radikalen festzustellen, weil diese sich in den Molekülen unbeschränkt anhäufen können. Kekulé hat hierfür eine zwar hypothetische aber wahrscheinliche und das Verständniss erleichternde Erklärung gegeben, die hier kurz erwähnt werden soll.

Ein zweiatomiges Atom z. B. wird nach Kekulé durch das Symbol dargestellt*), in welchem zwei getrennte Attractionscentren angedeutet sind; gesellt sich jetzt jedem dieser Centren ein einatomiges Atom zu, so wird das zweiatomige Atom gesättigt und

*) In diesen Figuren stellen die Kreise oder Ellipsen die Atome dar, und die Punkte oder Linien in ihrem Innern ihre Attractionscentren. Sind die Atome neben einander gestellt, so zeigen die sich gegenüberstehenden Striche, die Affinitäten an, die sich gegenseitig gesättigt haben, während einfache Punkte ausserhalb der Atome und diesen gegenübergestellte, im Jnneren der Atome befindlichen Punkte, die nicht gesättigten Affinitäten andeuten: So ist z. B. ein vieratomiges Radikal und ein vieratomiges Radikal in dem drei Affinitäten gesättigt sind, zwei durch ein zweiatomiges, eine durch ein einatomiges Atom; die vierte ist noch ungesättigt.

nicht weiter im Stande sein, mit irgend einem andern Körper eine weitere Verbindung einzugehen. Das neugebildete Molekül wird alsdann die Form (I I) (I)(I) haben. Wenn sich aber in diesem Atom jedes der Attractionscentren mit je einem Attractionscentrum eines ebenfalls zweiatomigen Atoms verbindet, so wird das neu entstandene Molekül folgende Form annehmen α (I I) β (• I)(I •) aus der ersichtlich wird, dass bei α und β noch zwei ungesättigte Attractionscentren übrig bleiben.

Bei α und β lassen sich nun von neuem zwei zweiatomige Atome schliessen, man erhält so eine Kette von der Form (• I)(I I)(I •) . (I I)(I I) . , die man beliebig weit ausdehnen kann,[1] bis zwei einatomige Atome nach dem glücklich gewählten Ausdruck von Kekulé das Molekül „schliessen", indem sie ihm folgende Form geben:

(I) (I) (I I) oder (I) (I I) (I) (I I)(I I) oder (I I)(I I)(I I) (I) (I I)(I I) (I)

Die Verbindungen der mehratomigen Radikale unter sich geben also keinen Aufschluss über die Atomigkeit. Um diese zu finden, muss man stets zu den Verbindungen der mehratomigen mit den einatomigen Radikale seine Zuflucht nehmen.

Der Versuch hat gezeigt, dass die einfachen oder zusammengesetzten einatomigen Radikale gewöhnlich nur verdoppelt in freiem Zustand bestehen können, d. h. dass also stets ein Molekül aus zwei Atomen oder aus zwei für die Atome eintretenden, ihnen gleichwerthigen Atomgruppen gebildet ist.

So haben z. B. die Radikale Wasserstoff, Chlor und Brom im freien Zustande die Formel

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}$$

und keine andere.

Die einzige Ausnahme von dieser Regel macht die Untersalpetersäure, deren Formel NO_2 und nicht $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}$ ist.

Die Moleküle der zweiatomigen Radikale können im freien Zustande bald aus zwei, bald aus einem Atom bestehen.

So werden z. B. die Moleküle der Radikale O, S, Se Te durch die Symbole

$$\left.\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}S''\\S''\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Se''\\Se''\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Te''\\Te''\end{matrix}\right\}$$

dargestellt, während die Symbole Hg'' Cd'' $(C_2H_4)''$ $(C_3H_6)''$ sowohl

das Atom als auch das Molekül des Quecksilbers, Cadmiums, Aethylens und Propylens darstellen.

Von einfachen dreiatomigen Radikalen sind nur das Bor, Thallium, Gold, Vanadium bekannt. Von zusammengesetzten dreiatomigen Radikalen kennen wir nur das Allyl $\left.\begin{matrix} C_3 H_5''' \\ C_3 H_5''' \end{matrix}\right\}$, das Stickoxyd NO und das Kakodyl $\left.\begin{matrix} (CH_3)_2 As''' \\ (CH_3)_2 As''' \end{matrix}\right\}$. Ueber die Molekularconstitution des Bors, Thalliums, Golds und Vanadiums lässt sich nichts näheres sagen, da die Dampfdichten dieser Elemente nicht bestimmt werden können; was das Allyl und Kakodyl betrifft, so ist ihr Molekül verdoppelt, während anderntheils das des Stickoxyds einfach ist.

Bei den bis jetzt bekannten vieratomigen Radikalen, deren Dampfdichte man bestimmen konnte, fällt das Atom mit dem Molekül zusammen.

Ein Theil der uns bekannten fünfatomigen Radikale, z. B. der Stickstoff, besitzen ein aus zwei Atomen gebildetes Molekül, während andere, wie z. B. der Phosphor und das Arsen, in ihrem Molekül vier Atome enthalten.

Bei dem einzigen bis jetzt im freien Zustande bekannten sechsatomigen Radikale, dem Benzol $C_6H_6^{VI}$, stimmt das in freiem Zustande existirende Molekül mit dem in Verbindungen eintretenden Radikale überein.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dass die Mehrzahl der Radikale von unpaarer Atomigkeit im freien Zustand ein aus zwei Atomen bestehendes Molekül haben, während andere ähnlich den Radikalen von paarer Atomigkeit ein einfaches Molekül besitzen, noch andere ein aus vier Atomen gebildetes.

Molekulare Typen.

Vor ungefähr 30 Jahren führte Dumas zuerst den Begriff eines Typus in die Chemie ein, indem er die bis dahin bekannten Thatsachen über die Einwirkung des Chlors und Broms auf organische Substanzen zusammenfasste.

Nach der von Dumas damals ausgesprochenen Ansicht lassen sich die Elemente eines zusammengesetzten Körpers nach gleichen Aequivalenten durch Elemente oder zusammengesetzte, die Rolle von Elementen spielende Atomgruppen vertreten. Die Körper, in welchen eine solche Vertretung vor sich gegangen ist, behalten ihren chemi-

schen Typus bei, indem das neu eingetretene Element in der Verbindung dieselbe Rolle spielt, wie das Element, welches entzogen worden ist.

Nach Dumas gehörten z. B.

die Essigsäure . . . . . $C_2H_4O_2$,
die Monochloressigsäure $C_2H_3ClO_2$,
die Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2$,
die Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2$,

zu demselben Typus, wenn auch in den drei letzteren Verbindungen der Wasserstoff der Essigsäure zum Theil durch Chlor ersetzt ist.

Kurz darauf stellte Laurent die in der Folge als unrichtig erkannte Ansicht auf, dass die Substitutionsprodukte ihren Stammprodukten in Beziehung auf ihre Eigenschaften stets ähnlich seien.

Noch später machte Williamson darauf aufmerksam, dass der Alkohol, C_2H_6O, den man schon damals als ein Hydrat des Radikals Aethyl (C_2H_5) betrachtete, auch als ein Molekül Wasser angesehen werden könne, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Aethyl vertreten sei.

$$\underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Es war dies ein weiterer Schritt zur Ausbildung des Begriffs eines Typus. Um zwei Körper demselben Typus einzureihen, war es nicht mehr nöthig, dass sie in ihren Eigenschaften ähnlich seien, es reichte hin, dass sie analoge Umsetzungen zu erleiden im Stande waren.

Diese neue Anschauungsweise wurde schliesslich durch Gerhardt verallgemeinert. Er stellte Körper von den verschiedensten Eigenschaften neben einander, indem er unter einem chemischen Typus nichts weiter verstand, als ein allgemeines Schema von Reactionen, die sich mit allen zu demselben Typus gehörigen Körpern vornehmen liessen. Essigsäure, Wasser und Alkohol gehörten nach dieser Auffassung zu demselben Typus, denn diese drei Körper erleiden in der That ganz analoge Umänderungen.

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O} \;-\; \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} \;=\; \underset{\text{Aldehyd.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \;-\; \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} \;=\; \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad - \quad O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$$

Alkohol. Sauerstoff. Aethylwasserstoff.

Wird der Essigsäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen, so entsteht Aldehyd; durch Verlust seines Sauerstoffs geht das Wasser in gleicher Weise in freien Wasserstoff über, während der Alkohol durch Verlust seines Sauerstoffs in Aethylwasserstoff verwandelt wird.

In gleicher Weise wirkt auch auf diese drei Körper das Phosphorpentachlorid ein. Alle drei vertauschen ihren Sauerstoff gegen eine aequivalente Menge Chlor, indem beide in jeder Verbindung enthaltenen Radikale in die Chloride umgewandelt werden.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad PCl_5 \quad = \quad PCl_3O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Essigsäure. Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Acetylchlorid. Chlorwasserstoffsäure.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad PCl_5 \quad = \quad PCl_3O \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoffsäure. Chlorwasserstoffsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad PCl_5 \quad = \quad PCl_3O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Alkohol. Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Aethylchlorid. Chlorwasserstoffsäure.

Wenn man das Wort Typus in dieser Bedeutung annahm, so wurde damit nichts in Bezug auf die Gruppirung der Atome im Molekül vorausgesetzt, ebensowenig wie auf die Analogieen in den Eigenschaften, welche diese Körper besitzen können. Der Zweck war nur, die Reactionen in möglichst treffender Weise auszudrücken und die unter sich ähnlichen zusammen zu stellen.

Unterlagen zwei Körper zwei verschiedenen Arten von Reactionen, so mussten sie als zwei verschiedenen Typen angehörig betrachtet werden. Liessen sich dagegen mit einem Körper verschiedene Reactionen vornehmen, die zwei Typen charakterisiren, so musste er als diesen beiden Typen gleichzeitig angehörig betrachtet werden, und die Formel, die man ihm zulegte, musste alsdann verschieden sein, je nachdem man mit Hülfe derselben die eine oder die andere Umsetzung des Körpers ausdrücken wollte.

Dem unter dem Namen Aldehyd bekannten Körper gab man gewöhnlich die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$, indem man ihn auf den Typus des

Wasserstoff-Moleküls bezog. Man deutete damit an, dass dieser Körper sich in einer gewissen Anzahl von Reactionen dem Wasserstoffgas ähnlich verhalte, dass ferner zwischen ihm und einer anderen Verbindung, der Essigsäure, dasselbe Verhältniss bestehe, wie zwischen Wasserstoff und Wasser.

Behandelt man dagegen den Aldehyd mit Chlorkohlenoxyd, so findet folgende Umsetzung statt:

$$C_2H_4O + COCl_2 = CO_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aldehyd. Chlorkohlenoxyd. Kohlensäure. Chlorwasserstoffsäure. Chloraceten.

Diese Reaction ist der analog, welche bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Wasser stattfindet.

$$H_2O + COCl_2 = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Chlorkohlenoxyd. Kohlensäure. Chlorwasserstoffsäure. Chlorwasserstoffsäure.

Um diese letztere Reaction auszudrücken, musste dem Aldehyd die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$ zugetheilt werden, die besonders seine Beziehungen zum Wasser hervorhebt.

Nachdem Gerhardt den Begriff eines Typus in der beschriebenen Weise präcisirt hatte, stellte er vier Haupttypen auf, die im Folgenden zunächst eingehender betrachtet werden sollen.

Es war dies:

1. Der Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Durch Substitution einfacher oder zusammengesetzter Radikale an die Stelle eines oder beider Wasserstoff-Atome erhielt man:

α) die Formeln der einfachen einatomigen Körper;

β) die Formeln der zusammengesetzten, isolirbaren einatomigen Radikale;

γ) die Formeln der Körper, welche aus der Verbindung von zwei verschiedenen einatomigen, einfachen oder zusammengesetzten, Radikalen entstehen;

δ) die Formeln der einfachen und zusammengesetzten zweiatomigen Radikale, deren Molekül aus einem einzigen Atome oder aus einer für dieses eintretenden Atomgruppe gebildet wird.

2. Der Typus Chlorwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$

Zu diesem Typus gehörig betrachtete man alle Verbindungen des Chlors, Broms und Fluors mit irgend einem einatomigen Radikal.

Dieser Typus war streng genommen überflüssig, denn man konnte ihn mit dem Typus Wasserstoff vereinigen, indem man in letzterem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor substituirte, doch behielt man diesen Typus bei, weil er in manchen Fällen brauchbar war.

3. Der Typus Wasser $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$.

Diesem Typus ordneten sich die Verbindungen unter, welche der Sauerstoff, der Schwefel, das Selen und das Tellur mit den verschiedenen einatomigen Radikalen eingehen können, ferner ein Theil der Verbindungen dieser Körper mit den zweiatomigen Radikalen.

Substituirte man z. B. ein H durch K, so erhält man die Verbindung $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, durch Substitution von zwei H durch zwei K die Verbindung $\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$.

Setzte man ferner in diesen beiden Formeln die Zeichen des Schwefels, des Selens und des Tellurs an die Stelle des Sauerstoffsymbols, so erhielt man die Formeln

$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Se}$, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Te}$ und $\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$, $\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Se}$, $\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Te}$,

also die beiden Schwefel-, die beiden Selen- und die beiden Tellur-Verbindungen des Kaliums u. s. f.

4. Der Typus Ammoniak $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$.

Zu diesem Typus rechnete man die Körper, die sich aus dem Ammoniak oder aus den Verbindungen, in welchen der Stickstoff des Ammoniaks durch Arsen, Phosphor, Antimon oder Wismuth ersetzt ist, ableiten.

Mit Hülfe der vorhergehenden vier Typen konnte man jedoch nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl von Formeln oder Reactionen solcher Körper darstellen, welche mehratomige Radikale

enthalten. Um diesem Mangel abzuhelfen, schuf Gerhardt die sogenannten condensirten Typen, die die verdoppelten, verdreifachten etc. vorhergehenden vier Typen sind.

Es entstanden also folgende vier Reihen von Typen:

1. Der einfache oder condensirte Typus Wasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} \cdots\cdots \left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}$$

2. Der einfache oder condensirte Typus Chlorwasserstoffsäure:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\} \cdots\cdots \left.\begin{matrix}H_n\\Cl_n\end{matrix}\right\}$$

3. Der einfache oder condensirte Typus Wasser:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \cdots\cdots \left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_n$$

4. Der einfache oder condensirte Typus Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3 \cdots\cdots \left.\begin{matrix}H_n\\H_n\\H_n\end{matrix}\right\}N_n$$

Diesen Typen fügte man ferner noch die gemischten Typen, Combinationstypen hinzu, die durch das Zusammentreten verschiedener Typen entstanden sind, z. B. der Typus Wasserstoff-Wasser

$$\left\{\begin{matrix}H\\H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.\end{matrix}\right.$$

Die Entdeckungen der letzten Jahre haben die Wichtigkeit der condensirten Typen bedeutend vermehrt.

Man hat gegen die Annahme der condensirten Typen den Einwurf gemacht, dass Körper wie der condensirte Wasserstoff, das condensirte Wasser oder das condensirte Ammoniak, die nicht existiren, auch nicht als Typen dienen könnten. Dieser Einwurf war nicht stichhaltig. Die in Frage stehenden Molekular-Condensationen können nur unter dem Einflusse von mehratomigen Radikalen statthaben. Es ist kein Grund vorhanden, warum das Wassermolekül sich verdoppeln sollte, wenn der Sauerstoff im einfachen Wassermolekül gesättigt ist, man kann sich dagegen schön davon eine Vorstellung machen, dass durch zwei Atome Wasserstoff, die man sich in zwei verschiedenen Wassermolekülen durch ein untheilbares zweiatomiges Radikal ersetzt denkt, diese beiden Wassermoleküle zu einem einzigen verbunden werden, wie dies in der nachstehenden Formel versinnlicht werden soll.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Zwei Moleküle Wasser.

$$\left.\begin{matrix}H\\R''\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Doppelmolekül Wasser, durch das zweiatomige Radikal R'' zusammengehalten.

Für den Fall, wo man sich einen Theil des im Typus vorhandenen Wasserstoffs durch ein zusammengesetztes selbst wasserstoffhaltiges Radikal ersetzt dachte, kam man zur Unterscheidung des im Radikal enthaltenen Wasserstoffs von dem aus der ursprünglichen Formel übrig gebliebenen überein, diesen letzteren als typischen Wasserstoff zu bezeichnen.

Ersetzt man z. B. in der Formel des Wassers $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ ein Atom Wasserstoff durch das Radikal Aethyl C_2H_5, so erhält man die Formel des Alkohols $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$, die ein Atom typischen Wasserstoffs in sich schliesst.

Dies war die Typentheorie in ihrer weitesten Bedeutung. Wenn dieselbe auch für die Entwickelung unserer heutigen Anschauungen von grossem Werthe war, so darf man ihr dennoch jetzt nicht mehr die Bedeutung geben, die man früher für sie in Anspruch nahm. Was sie uns heute ist, drückt Kekulé kurz und treffend aus, indem er sagt: „Die typische Anschauung ist nichts weiter als ein Vergleichen der verschiedenen Verbindungen in Bezug auf ihre Zusammensetzung, nicht etwa eine wirkliche Theorie, welche uns die Zusammensetzung selbst kennen lehrt. Die verschiedenen Typen sind also nicht etwa durch verschiedene Constitution scharf getrennte Klassen von Verbindungen, es sind vielmehr bewegliche Gruppen, in die man immer die Verbindungen zusammenstellt, welche den Eigenschaften nach, die man besonders hervorheben will, eine gewisse Analogie zeigen."

Entweder drückt ein Typus nur ein allgemeines Reactionsschema aus und dient einzig und allein dazu, die Beziehungen zu verdeutlichen, welche zwischen einer Reihe von Körpern bestehen, dann ist er ein nützliches mechanisches Hülfsmittel, verdient aber nicht auf den Rang einer Theorie erhoben zu werden, oder: ein Typus macht den Anspruch eine Reihe von Körpern, die alle nach einem Modell angelegt sind, in ein Bündel zu vereinigen, und in diesem Falle würde es, wie Kolbe treffend bemerkt, kaum anzunehmen sein, dass die Natur sich bei der Classification aller Körper nur auf vier verschiedene allgemeine Pläne beschränkt habe. Endlich könnten auch die Typen die drei ersten Condensationsgrade der Materie repräsen-

tiren. Es ist aber leicht einzusehen, dass in diesem Falle die Gerhardt'schen Typen nicht ausreichen. Man bedürfte dann ebenso vieler Typen als es verschiedene Atomigkeiten giebt, und da die Condensation der mehratomigen Radikale die Entstehung neuer Radikale von sehr hoher Atomigkeit hervorrufen kann, so würde die Zahl der Typen unbegränzt.

Uebrigens ist die Aufgabe, welche sich die Chemie heutzutage stellt, eine andere. Es handelt sich nicht mehr darum, Reactionen zu classificiren, sondern darum, durch Untersuchung der Art und Weise, wie die Atome unter sich mit einander verbunden sind, die innere Struktur der Moleküle festzustellen.

Diese Aufgabe hat die Chemie schon in Angriff nehmen können, sie hat dieselbe in einer grossen Anzahl von Fällen vornehmlich auf dem Gebiete der organischen Chemie sogar schon gelöst. Unsere rationellen Formeln stellen aber nicht mehr Umsetzungstypen dar, sondern sie bezwecken das Band anzudeuten, welches zwischen den verschiedenen, ein Molekül bildenden Atomen besteht.

Um sich von diesen Formeln, seien sie auch noch so complicirt, Rechenschaft zu geben, reicht es hin, im Gedächtniss zu behalten, dass die mehratomigen auf einer Seite der Klammer stehenden Radikale das Mittel sind, die auf der andern Seite stehenden ein- oder mehratomigen Radikale zusammen zu halten.

So sagt uns die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$, dass im Alkohol fünf Atome Wasserstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, während das sechste Atom nur mit Hülfe des Sauerstoffs an denselben angeschlossen ist. Man könnte dieselbe Thatsache auch durch eine complicirtere Formel ausdrücken, z. B. durch die Formel

$$\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2 \\ OH. \end{matrix}\right.$$

Die Wahl der rationellen Formeln hängt von den Beziehungen ab, die man durch dieselbe ausdrücken will. In einer grossen Zahl von Fällen reichen die alten typischen Formeln hin, manchmal auch stellen Formeln, wie die zuletzt betrachtete, die Constitution und die Reactionen eines Körpers in ein besseres Licht. — Auch die von Kekulé vorgeschlagene und in früheren Abschnitten erwähnte und benutzte symbolische Schreibweise ist häufig für die Anschauung über die Constitution eines Körpers von grossem Nutzen.

Uebrigens bedienen wir uns aller dieser Mittel nur, um sozusagen unsere Gedanken zu verkörpern, und wählen immer dasjenige, welches für den vorliegenden Fall das Einfachste und zugleich das ist, welches sich dem Geiste am leichtesten einprägt.

Mit der Typentheorie als solcher müssten wir eigentlich auch die Worte: typischer Wasserstoff, typischer Sauerstoff, typischer Stickstoff etc. fallen lassen; indessen, da im Ganzen auf den Ursprung eines Wortes wenig ankommt, wenn es nur seinen Dienst thut, behalten wir das Wort typisch bei, da es zur Bezeichnung gewisser wichtiger Thatsachen brauchbar ist.

Wir fahren deshalb fort, in der Formel z. B. des Alkohols $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\alpha\end{matrix}\right\}O$ den Wasserstoff $H\alpha$ als typischen Wasserstoff zu bezeichnen und wollen damit nur andeuten, dass dieser letztere sich von dem übrigen in der Verbindung vorhandenen Wasserstoff dadurch unterscheidet, dass er nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff verbunden ist. Diese Thatsache ist wahr, wie man auch die Formel des Alkohols schreiben mag.

Ganz in gleicher Weise behalten wir die Bezeichnung: „typisch“ beim Sauerstoff und Stickstoff etc. in allen den Fällen bei, wo diese Elemente anstatt mit allen ihren Attractionscentren mit ein und demselben mehratomigen Radikal verbunden zu sein, durch jedes dieser Centren mit einem andern Radikal zusammenhängen und auf diese Weise als Band für die verschiedenen Radikale unter einander dienen.

Salze, Säuren, Basen.

Die Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf die Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors, oder auf die Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs oder eines der ihm verwandten Elemente, als Schwefel, Selen, Tellur geht in der Weise vor sich, dass der Wasserstoff der Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluor-Verbindung stets, der der Sauerstoffverbindung oder der ihm entsprechenden Schwefel-, Selen- oder Tellur-Verbindung sehr häufig ganz oder zum Theil durch eines der beiden erstgenannten Metalle ersetzt wird und gasförmig entweicht.

Wir betrachten diesen Vorgang beispielsweise beim Wasser, welches in Berührung mit Natrium seinen Wasserstoff zur Hälfte oder

ganz durch dieses Metall ersetzt, indem Natriumhydrat oder wasserfreies Natriumoxyd neben freiem Wasserstoff entsteht.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Natrium. Natriumhydrat. Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Natrium. Wasserfreies Natriumoxyd. Wasserstoff.

Wir verstehen beiläufig bemerkt unter einem Hydrat einen Körper, der dadurch entstanden ist, dass in einem oder mehreren vereinigten Wassermolekülen die Hälfte des Wasserstoffs durch Metall vertreten wurde.

Die Einwirkung der Alkalimetalle (Kalium, Natrium etc.) auf wasserstoffhaltige Verbindungen eignet sich wegen ihrer zu grossen Allgemeinheit nicht dazu, als Grundlage einer Classification zu dienen. Aber die Substitution des Wasserstoffs durch eines dieser Metalle findet in manchen Fällen in einer weniger allgemeinen und desshalb eine Classification ermöglichenden Weise statt.

Der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure lässt sich zwar in der Weise durch Natrium ersetzen, dass man dieses Metall direct auf die Säure einwirken lässt,

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}.$$

Chlorwasserstoffsäure. Natrium. Natriumchlorid. Wasserstoff.

doch gelangen wir zu demselben Resultate, wenn wir Chlorwasserstoffsäure auf Natriumhydrat einwirken lassen. Diese beiden Körper setzen sich durch doppelte Zersetzung in Natriumchlorid und Wasser um.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorwasserstoffsäure. Natriumhydrat. Natriumchlorid. Wasser.

In ähnlicher Weise wirkt die Schwefelsäure auf Natriumhydrat:

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Schwefelsäure. Natriumhydrat. Natriumsulfat. Wasser.

Alle Körper, die in Berührung mit metallischen Hydraten eine doppelte Zersetzung erleiden, bei welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil unter gleichzeitiger Bildung von Wasser durch Metall ersetzt wird, tragen den allgemeinen Namen: Säuren.

Die Säuren sind demnach wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff bei der Einwirkung metallischer Hydrate durch doppelte Zersetzung zum Theil oder ganz durch Metalle ersetzt werden kann.

Der in solchen Verbindungen ersetzbare Wasserstoff erhält den Namen basischer Wasserstoff.

Diejenigen Hydrate nun, die auf Säuren durch doppelte Zersetzung einwirken, bezeichnet man mit dem allgemeinen Namen: Basen.

Basen sind demnach Hydrate von Metallen oder zusammengesetzten Radikalen, die ihr Metall oder ihre zusammengesetzten Radikale durch doppelte Zersetzung gegen den Wasserstoff der Säuren austauschen können.

Wir haben bereits früher (pag. 46) gesehen, dass man den Rest, der übrig bleibt, wenn man einer Verbindung eines oder mehrere ihrer Wasserstoffatome entzieht, als ein Radikal ansehen kann, dessen Atomigkeit durch die Zahl der entzogenen Wasserstoffatome ausgedrückt wird.

Entzieht man also einer ein oder mehrere Atome basischen Wasserstoffs enthaltenden Säure diesen Wasserstoff, so wirkt der Rest genau wie ein Radikal, dessen Atomigkeit durch die Anzahl der aus der Säure ausgeschiedenen Wasserstoffatome ausgedrückt wird.

Durch Abtrennung der beiden H in der Formel der Schwefelsäure H_2SO_4 erhält man den Rest SO_4, der als zweiatomiges Radikal auftritt, ebenso ist es mit der Salpetersäure HNO_3, bei der durch Verlust von H der Rest NO_3 als einwerthiges Radikal wirken muss. Auch beim Wasser H_2O erhalten wir durch Entfernung eines Wasserstoffatoms den einwerthigen Rest HO. Nach Cannizzaro's Vorschlag giebt man diesen verschiedenen Resten den Namen salzbildende Reste. SO_4 ist demnach der salzbildende Rest der Schwefelsäure, während NO_3 der der Salpetersäure, HO der des Wassers ist. Letzterem giebt man nach einem Vorschlag desselben Chemikers den Namen Hydroxyl.

Bei den Wasserstoffverbindungen des Chlors und seiner verwandten Elemente sind die salzbildenden Reste die Halogen-Elemente selbst.

Von diesem Gesichtspunkte aus wollen wir von Neuem die doppelte Zersetzung betrachten, die zwischen einer Säure und einer Base, z. B. dem Kaliumhydrat und der Salpetersäure vor sich geht:

$$\underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{KNO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{HOH}$$

Wir sehen, dass die Salpetersäure ihren Wasserstoff H und die Base ihr Metall K verliert und wir haben, alsdann vier Reste. Einerseits den salzbildenden Rest der Salpetersäure und das Kalium, andererseits das Hydroxyl und den Wasserstoff. Die beiden ersten Reste vereinigen sich unter Bildung von Kaliumhydrat, während die beiden letzteren sich zu Wasser verbinden.

Man kann also ebensowohl sagen, dass das Kaliumnitrat durch Substitution des basischen Wasserstoffs der Salpetersäure durch Kalium entstanden sei, als man sich diesen Körper durch die Substitution des im Kaliumhydrat enthaltenen Hydroxyls durch den salzbildenden Rest der Salpetersäure entstanden denken kann.

Verbindungen, die aus der gegenseitigen Einwirkung von Säuren und Basen entstanden sind, nennt man Salze.

Salze sind demnach sowohl Verbindungen, entstanden durch die Substitution des basischen Wasserstoffs der Säuren durch ein Metall, als Verbindungen, die der Substitution des Hydroxyls der Basen durch den salzbildenden Rest einer Säure ihre Entstehung verdanken.

Abgesehen von der gegenseitigen Wirkung, welche Säuren und Basen auf einander ausüben und welche zu ihrer Charakterisirung dient, haben sie noch andere Eigenschaften, die sie in allen Fällen mit Leichtigkeit als solche zu erkennen gestatten. Die löslichen Säuren haben einen sauren Geschmack und röthen die blaue Lackmustinktur oder das mit derselben gefärbte Papier, die löslichen Basen haben einen zusammenziehenden Geschmack und verwandeln die durch Säuren hervorgebrachte rothe Farbe des Lackmus wieder in Blau.

Die im Lackmus durch Einwirkung von Säuren und Basen hervorgebrachte Farbenveränderung erklärt sich folgendermaassen:

Das aus einer Flechte dargestellte käufliche Lackmus besteht zum Theil aus Calciumlitmat, dem blauen Calciumsalz einer organischen Säure, der Lackmussäure.

Tritt in dieser Verbindung an die Stelle des Calciums ein anderes Metall, so wird die blaue Farbe der Verbindung nicht ver-

ändert; wird dagegen das Metall durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht eine Säure von rother Farbe: die Lackmussäure.

Der salzbildende Rest, der im Calciumlitmat mit Calcium, in der Lackmussäure mit Wasserstoff verbunden ist, wird in Folge seines höchst geringen Verbindungsbestrebens ohne Schwierigkeit durch den salzbildenden Rest aller, selbst der schwächsten, Säuren verdrängt, indem die rothe Lackmussäure entsteht. Das Lackmus wird deshalb durch Säuren roth.

Lässt man dagegen eine Base auf das rothe Lackmus, d. h. auf die Lackmussäure einwirken, so bildet sich ein blaues Metalllitmat zurück; das Lackmus nimmt seine ursprüngliche blaue Farbe wieder an.

Constitution der Salze.

Streng genommen müssen die Säuren wie die Basen als Salze betrachtet werden. In der That erhellt aus dem von uns zuletzt gegebenen Beispiel, dass das Kaliumnitrat in seiner Constitution sowohl der Salpetersäure als dem Kaliumhydrat analog ist. Von letzterem unterscheidet es sich nur dadurch, dass es statt des salzbildenden Restes des Wassers den salzbildenden Rest einer Säure, vom ersteren dadurch, dass es als electropositives Element statt des Wasserstoffs Kalium enthält. Säuren sind demnach Salze, die statt eines Metalls Wasserstoff als electropositives Element enthalten; Basen sind Salze, in welchem der salzbildende Rest der Säuren durch Hydroxyl vertreten ist.

Die Salze theilt man in zwei Hauptklassen. Die erstere begreift die (aus zwei Elementen) bestehenden Salze in sich, nämlich die von Berzelius Haloidsalze genannten metallischen Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride. In der zweiten befinden sich diejenigen Salze, die zum wenigsten drei Elemente enthalten und von Berzelius Amphidsalze genannt wurden.

Obwohl die Worte Haloid- und Amphidsalze einer heute aufgegebenen Anschauungsweise, der sogenannten dualistischen Theorie ihre Entstehung verdanken, wollen wir sie dennoch beibehalten, um nicht zur Aufstellung neuer Namen genöthigt zu sein.

Constitution der Haloidsalze. Die Constitution der Haloidsalze ist so einfach, dass wir uns bei derselben nicht mehr aufhalten. Die Haloidsalze entstehen durch Aneinanderlegung zweier einwerthiger

Radikale, wie man dies für Chlorwasserstoffsäure und das Kaliumchlorid in folgender Weise veranschaulichen kann:

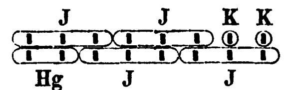
$$\overset{\ominus}{\text{H}}\ \overset{\ominus}{\text{Cl}} \qquad \overset{\ominus}{\text{K}}\ \overset{\ominus}{\text{Cl}}$$

Schwieriger zu erklären wird aber die Constitution der Doppelsalze, welche die hierher gehörigen Elemente unter sich eingehen können. Es giebt z. B. eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$ ein Doppelchlorid des Silbers und Natriums, für deren Bestehen man eine Erklärung zu suchen genöthigt ist, denn es leuchtet nicht ein, warum bei Einatomigkeit aller vier Körper das gesättigte Molekül Silberchlorid sich mit dem gleichfalls gesättigten Natriumchloridmolekül verbunden erhält. Zur Erklärung dieser Thatsache nimmt Kekulé an, dass es zwei verschiedene Arten chemischer Verbindungen giebt. Man darf nämlich nach ihm die wahren chemischen Verbindungen, die aus der Vereinigung von Atomen hervorgegangen sind, nicht mit denjenigen verwechseln, welche durch Vereinigung mehrerer Moleküle entstanden sind und denen er den Namen „Molekularverbindungen" beilegt. Mit Hülfe dieser Hypothese kann man die Bildung der Haloiddoppelsalze durch die Annahme erklären, dass sie durch die Annäherung zweier getrennter Moleküle hervorgegangen sind.

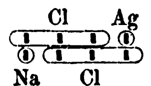
Man kann die Existenz solcher Molekularverbindungen kaum in Zweifel ziehen, da sich die krystallwasserhaltigen Verbindungen (siehe Krystallwasser) als derartige auffassen lassen müssen. Bedenkt man jedoch, dass die Molekularverbindungen fast immer nur im festen oder flüssigen Zustande bestehen, so erschwert dieser Umstand die Erklärung der Constitution der Doppelchloride, von denen mehrere, wie Deville kürzlich gezeigt hat, selbst noch bei einer sehr hohen Temperatur flüchtig sind.

Naquet giebt deshalb für dieselben eine andere Erklärung. Obwohl gewöhnlich einwerthig auftretend, besitzt das Jod eine absolute Atomigkeit von drei. Dieses beweiset sowohl die Existenz des Chlorjods, JCl_3, wie die einer von Schützenberger dargestellten Verbindung $J\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$, die durch Substitution der 3 Atome Cl des Chlorides durch dreimal das Radikal Oxacetyl entsteht. Da das Jod dreiatomig ist, kann es manchmal mit einer Werthigkeit von 3 auftreten, und dieser Umstand bietet eine zureichende Erklärung der Doppeljodüre. Das Band für die beiden Moleküle ist das 3werthige

Jod. Die Formel $\left.\begin{matrix}Hg''\\J_2\end{matrix}\right\} 2\binom{K}{J}$ für das Doppeljodid des Quecksilbers und Kaliums kann man nach dieser Anschauungsweise auch $\left.\begin{matrix}Hg''\\K_2\end{matrix}\right\}J_4$ schreiben, wodurch sich für das Salz folgende symbolische Figur ergiebt:



Es besitzt nun das Chlor, Brom und Fluor die grösste Analogie mit dem Jod. Obwohl diese Körper in allen mit Sicherheit bekannten Fällen einwerthig sind, so kann man daher doch annehmen, dass ihre wahre Atomigkeit 3 sei und dass diese Atomigkeit in diesen Fällen nur bei den Doppelchloriden, Bromiden und Fluoriden an den Tag trete. Diese Salze entsprechen aber in ihrer Zusammensetzung der eben erwähnten Formel des Kalium- und Quecksilberdoppeljodids, und man müsste daher das Doppelchlorid des Silbers und Natriums $\left.\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right\} Cl_2''$ schreiben, und ein Molekül dieser Verbindung durch folgendes Symbol versinnlichen:



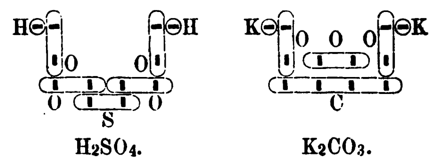
Diese Anschauungsweise der Haloiddoppelsalze findet hier neben der von Kekulé gegebenen einen Platz, wenn sie auch der Beweise ihrer Richtigkeit im strengsten Sinne ermangelt.

Constitution der Amphidsalze. Die Zahl der in diesen Salzen enthaltenen Elemente beträgt wenigstens 3, häufig aber auch mehr; doch ist es ausreichend, die Constitution der ternären Salze zu erläutern, da die Constitution der aus 4 oder mehr Elementen bestehenden Salze mit der der ternären durchaus übereinstimmt.

Die ternären Salze enthalten unter ihren Elementen stets Sauerstoff oder eines der diesem in ihrem Verhalten ähnlichen Elemente, die zum Theil darauf verwandt werden, das im Salze enthaltene Metall und die darin befindlichen anderen Elemente oder zusammengesetzten Radikale zusammenzuhalten; hierzu werden demnach wenigstens so viele Sauerstoffatome verbraucht, als Metallatome in dem Salze enthalten sind.

Die Schwefelsäure z. B. hat die Formel H_2SO_4. Die zwei H derselben sind durch zwei Atome Sauerstoff mit der Gruppe SO_2'' verbunden; wir schreiben sie daher, um dieses anzudeuten, $SO_2''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ ebenso wie wir das Kaliumcarbonat von der Zusammensetzung K_2CO_3 in der Form $CO''\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$ schreiben, wenn wir andeuten wollen, dass in diesem Salze K_2 durch zwei O mit CO'' verbunden ist.

Um das Verständniss der eben besprochenen Constitution der Salze zu erleichtern, fügen wir eine figürliche Darstellung des Schwefelsäuremoleküls und des Moleküls des Kaliumcarbonates hinzu.



H_2SO_4. K_2CO_3.

Die Annahme, dass in den Salzen ein Theil des Sauerstoffs oder der ihm ähnlichen Elemente als Bindemittel zwischen dem Metall und dem anderen einfachen oder zusammengesetzten Radikale diene, lässt sich durch Versuche beweisen.

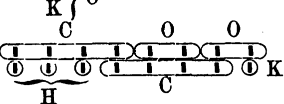
Am besten wird dies aus der Art und Weise ersichtlich, wie das Phosphorpentachlorid PCl_5 auf Säuren oder sauerstoffhaltige Körper im Allgemeinen wirkt. Das Phosphorpentachlorid nimmt nämlich, unter Abgabe zweier Chloratome, ein Atom Sauerstoff auf und geht in Phosphoroxychlorid PCl_3O über, während die zwei Chloratome die Stelle des einen, aus dem sauerstoffhaltigen Körper ausgetretenen Sauerstoffatomes einnehmen.

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid.}}{PCl_5} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{PCl_3O} + \underset{\text{Aethylidenchlorid.}}{C_2H_4Cl_2}$$

In den Fällen nun, wo im zweiatomigen Sauerstoff dessen beide Verwandtschaftseinheiten nur durch ein einziges Radikal gesättigt sind, nehmen diese beiden Chloratome seinen Platz ein, sie verbinden sich mit diesem einen Radikale, indem nur *eine einzige* neue Verbindung entsteht, wie dies in dem angeführten Beispiele der Fall war.

Enthält dagegen die sauerstoffhaltige Verbindung zwei Radikale, welche nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit einander in der Weise vereinigt sind, dass jede der Verwandtschaftseinheiten des

Sauerstoffs durch ein anderes Radikal gesättigt wird, wie dies z. B. beim Kaliumacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$



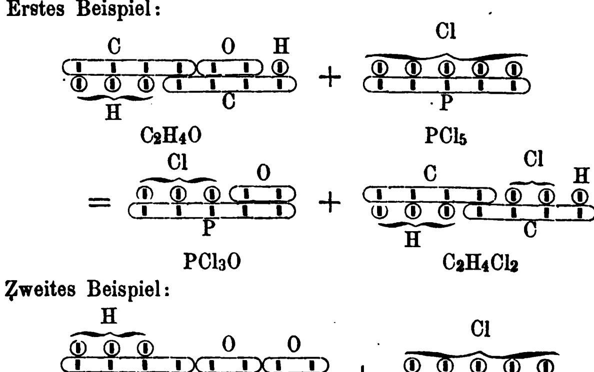
der Fall ist, so trennen sich diese beiden Radikale, sobald das Chlor an Stelle des Sauerstoffs tritt, da das einatomige Chlor sie nicht mehr, wie der zweiatomige Sauerstoff, zusammenzuhalten im Stande ist. In diesem Falle erhält man zwei verschiedene chlorhaltige Verbindungen oder zwei gleiche Moleküle eines gechlorten Körpers, wenn nämlich die beiden vorher mit dem Sauerstoff verbundenen Radikale unter sich identisch waren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = PCl_3O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Kaliumacetat. Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Kaliumchlorid. Acetylchlorid.

Die nachstehenden symbolischen Zeichen sollen dazu dienen, den Unterschied zwischen den beiden soeben als Beispiel angeführten Umsetzungsformen ersichtlich zu machen.

Erstes Beispiel:



= Cl O P + C O Cl H C + K Cl

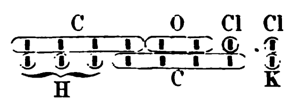
. PCl_3O C_2H_3OCl KCl

Man sieht ein, dass, wenn man in der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\alpha$

C O Oα

H C K

zwei Atome Chlor an Stelle des Sauerstoffatoms Oα substituirt, welches das Kalium mit der Atomgruppe C_2H_3O verbindet, das Molekül durch folgende Figur versinnlicht wird:



Diese Figur zeigt, dass das Atom Chlor und das Atom Kalium rechts durch Nichts mit dem übrigen Theile des Moleküls verbunden sind und sich deshalb davon abspalten müssen, was wirklich der Fall ist.

Aus der Art der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amphidsalze wird ersichtlich, dass diese Körper stets aus wenigstens zwei einfachen oder zusammengesetzten, mittelst ihres Sauerstoffs zusammengehaltenen Radikalen bestehen. Dasjenige dieser Radikale, welches keine metallischen Eigenschaften besitzt, wird „Säureradikal“ genannt.

Um die Säureradikale schon dem Namen nach als solche zu charakterisiren, giebt man ihnen gewöhnlich die Endung *yl*, die man im lateinischen Speciesnamen der Säure an die Stelle der Endung *icum* treten lässt.

Das Säureradikal der Essigsäure (Ac. aceticum) C_2H_3O heisst Acetyl, das der Schwefelsäure (Ac. sulfuricum) SO_2 Sulfuryl etc.

(Diese Regel ist jedoch nicht ohne Ausnahmen.)

Die salzbildenden Reste der Säuren bestehen aus den Säureradikalen plus dem Sauerstoff, der ihre Verbindungen mit den Metallen vermittelt.

Sie erhalten in jedem einzelnen Falle einen besonderen Namen, der in der Weise gebildet wird, dass man das Präfixum „Oxy“ vor den Namen des im salzbildenden Rest enthaltenen Radikals setzt.

So bildet z. B. in den Acetaten, essigsauren Salzen, das Radikal C_2H_3O mit O vereinigt den salzbildenden Rest der Essigsäure C_2H_3OO; da man nun das Radikal C_2H_3O Acetyl nennt, giebt man dem salzbildenden Rest C_2H_3OO den Namen Oxyacetyl oder kurz Oxacetyl u. s. w.

Salze.

Neutrale, saure, basische, Doppelsalze.

Ist das Radikal einer Säure einatomig, so kann durch Vermittelung des Sauerstoffs nur ein einziges Wasserstoffatom mit ihm verbunden werden; die sich davon ableitende Säure enthält nur ein einziges Molekül Hydroxyl OH; man nennt sie, um dieses anzudeuten, monohydrisch.*)

Ist dagegen ein Säureradikal mehratomig, so wird jedes seiner Attractionscentren durch Hydroxyl OH gesättigt. Die Zahl der in der Säure enthaltenen Hydroxylmoleküle ist dieselbe als die, welche die Werthigkeit der Radikale ausdrückt, und in diesem Falle bezeichnet man die Säure allgemein als polyhydrisch, speciell als di-, tri- und tetrahydrisch, je nach der Zahl der in ihr enthaltenen Hydroxylmoleküle.

Beispielsweise ist die Essigsäure C_2H_3O, OH monohydrisch, die Schwefelsäure $SO_2'' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ dihydrisch, die Phosphorsäure $PO''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right.$ trihydrisch etc.

Dasselbe findet bei den Basen statt. Ein einwerthiges Metall kann den salzbildenden Rest des Wassers nur einmal fixiren, die entstehende Base ist monohydrisch.

Ein zweiwerthiges Metall fixirt das Hydroxyl zweimal, ein dreiwerthiges dreimal etc., und die entstehenden Basen sind di-, trihydrisch, allgemein polyhydrisch.

So ist beispielsweise das Kaliumhydrat KOH monohydrisch, das Bariumhydrat $Ba'' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ dihydrisch, das Eisenhydrat

$$Fe_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \\ \hline OH \\ OH \\ OH \end{array} \right. \text{ hexahydrisch etc.}$$

---

*) Die Bezeichnung „mono-, di-, tri-, polyhydrisch", die andeutet, wie viel Hydroxylmoleküle in den Säuren und Basen vorhanden sind, wurde von Rogoïsky an Stelle der vorher gebräuchlichen, zu Verwechselungen Anlass gebenden Bezeichnungsweise der Säuren oder Basen als ein-, zwei-, mehratomige etc. in Vorschlag gebracht und ist bereits von vielen Chemikern adoptirt worden und auch schon in Lehrbücher übergegangen.

Der Wasserstoff des Hydroxyls, der auch typischer Wasserstoff genannt wird, kann in einer Säure ganz oder theilweise durch ein positives Radikal ersetzt werden. Die Salze, in welchen aller Wasserstoff ersetzt ist, nennt man neutrale Salze, weil sie in diesem Falle alle Eigenschaften verlieren, die sie als Säuren charakterisiren. Dagegen erhalten die Salze, in welchen der typische Wasserstoff nur zum Theil ersetzt ist, den Namen saure Salze, da sie noch für die Säuren charakteristische Eigenschaften besitzen. So lässt sich z. B. im Schwefelsäurehydrat $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ entweder ein Atom eines Metalls für ein Atom Wasserstoff einsetzen, oder zwei Atome Metall für zwei Atome Wasserstoff. Das dem ersteren Fall entsprechende Kaliumsalz hat die Formel $SO_2\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$ und ist ein saures Salz. Es röthet z. B. noch blaues Lakmuspapier. Das im zweiten Fall erhaltene $SO_2\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ ein neutrales.

Eine Säure kann, wie gross auch die Zahl der in ihr enthaltenen typischen Wasserstoffatome sein möge, niemals mit ein und demselben Metall mehr als ein einziges neutrales Salz bilden, während die Zahl der sauren Salze, welche sie zu bilden im Stande ist, durch die Zahl der fixirten Hydroxylmoleküle minus eins ausgedrückt wird.

Auch die Basen können durch doppelte Zersetzungen ihren typischen Wasserstoff entweder ganz oder theilweise gegen Säureradikale austauschen. Die entstehenden Salze nennt man neutral, wenn ihr typischer Wasserstoff vollständig ersetzt ist. Hat sich dagegen diese Substitution nur auf einen Theil des typischen Wasserstoffs erstreckt, so behalten die gebildeten Salze basische Eigenschaften und man nennt sie basische Salze.

Im Bariumhydrat $Ba''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ z. B. kann man die beiden Atome typischen Wasserstoffs durch das Radikal der Essigsäure, das Acetyl C_2H_3O, ersetzen. Die alsdann entstehende Verbindung $Ba''\left\{\begin{matrix}O(C_2H_3O)\\O(C_2H_3O)\end{matrix}\right.$ ist ein neutrales Salz; ersetzt man aber nur ein Atom des typischen Wasserstoffs durch Acetyl, so erhält man das basische Salz $Ba''\left\{\begin{matrix}O(C_2H_3O)\\OH\end{matrix}\right.$

Sind die verschiedenen Atome des in Säuren oder Basen enthaltenen typischen Wasserstoffs durch verschiedene Radikale ersetzt,

setzt, so nennt man die aus dieser Substitution hervorgegangenen Salze Doppelsalze.

Das Kalium-Natrium-Sulfat $SO_2\begin{cases}OK\\ONa\end{cases}$ ist ein solches Doppelsalz, ebenso wie die hypothetische Verbindung $Pb''\begin{cases}ONO_2\\OC_2H_3O\end{cases}$, das Bleiacetonitrat, eine solche darstellen würde.

Gewisse saure oder basische Salze gehen durch den Einfluss der Wärme unter Verlust von Wasser in neue Salze über, die man früher als „wasserfreie saure Salze (Anhydrosalze)" bezeichnete. Ein solches Salz ist das saure Natriumsulfat $SO_2\begin{cases}ONa\\H\end{cases}$, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust in ein Salz von der Zusammensetzung $\begin{matrix}SO_2''\\SO_2''\end{matrix}\begin{cases}ONa\\O\\ONa\end{cases}$ übergeht. Diese Salze sind neutrale Salze, die sich von Säuren oder Basen herleiten lassen, welche in ihrer Zusammensetzung von den ursprünglich in den Salzen vorhandenen Säuren oder Basen abweichen, wie dies klar aus den von Wurtz und Lourenço bei gewissen organischen Körpern gemachten Beobachtungen hervorgeht.

Die Verbindung $\begin{matrix}SO_2''\\SO_2''\end{matrix}\begin{cases}ONa\\O\\ONa\end{cases}$ leitet sich z. B. aus einer Säure $\begin{matrix}SO_2''\\SO_2''\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases}$ ab.

Es giebt Säuren, bei welchen sich nicht alle Atome ihres typischen Wasserstoffs durch positive Radikale ersetzen lassen. Eine solche Säure ist die Milchsäure.

Die Milchsäure $C_3H_4O''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ enthält zwei Atome typischen Wasserstoffs, ist also dihydrisch, aber nur ein einziges dieser Wasserstoffatome kann durch ein positives Metall ersetzt werden. Die Säure ist demnach einbasisch.

Meistens lässt sich dagegen in den Säuren der ganze typische Wasserstoff durch doppelte Zersetzung mit Basen gegen positive Metalle vertauschen, und dann entspricht die Basicität der Zahl der vorhandenen Hydroxylmoleküle.

Die Analogie lässt auch auf die Existenz polyhydrischer Basen schliessen, deren typischer Wasserstoff nur zum Theil durch Säureradikale ersetzt werden kann.

Eine Base $R'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ in welcher nur zwei H durch negative (Säure-) Radikale ersetzt werden könnten, würde trihydrisch, aber zweisäurig sein.

Die Einwirkung der verschiedenen Salze auf einander findet durch doppelte Umsetzung statt, deren Resultat sich gewöhnlich voraussehen lässt, wenn man sie auf zwei im Nachstehenden zu entwickelnden Gesetze gründet, die von **Berthollet** aufgestellt wurden.

Berthollets Gesetze. 1) Ist die auf nassem Wege durch ein Lösungsmittel ermöglichte Einwirkung zweier Salze (unter Salzen in dem vorher entwickelten Sinne auch Säuren und Basen mit einbegriffen) in der Art, dass sich unter den Salzen, die sich durch doppelte Zersetzung bilden können, eines befindet, welches weniger löslich ist, als die ursprünglichen Salze, so bildet sich dieses weniger lösliche.

2) Kann bei der auf trockenem Wege, durch Einwirkung der Wärme eingeleiteten doppelten Zersetzung zweier Salze unter den neu entstehenden eins sein, welches flüchtiger ist, als die ursprünglichen Salze, so bildet sich dieses flüchtigere.

Beispiel: Mischt man eine Lösung von Bariumchlorid $Ba''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ mit einer Lösung von Zinksulfat $\left.\begin{matrix}SO_4''\\Zn''\end{matrix}\right\}$, so bildet sich durch doppelte Zersetzung Bariumsulfat und Zinkchlorid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Bariumchlorid.}}{Ba''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}} + \underset{\text{Zinksulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_4''\\Zn''\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Zinkchlorid.}}{Zn''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}} + \underset{\text{Bariumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_4''\\Ba''\end{matrix}\right\}}$$

da sich unter den neu entstehenden Salzen das unlösliche Bariumsulfat befindet.

In gleicher Weise bildet sich beim Erhitzen von Ammoniumsulfat mit Bariumchlorid Bariumsulfat und Ammoniumchlorid, da dieses letztere das flüchtigere Salz ist.

$$SO_2''\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases} + Ba_2''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} = SO_2''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba'' + 2\left(\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Zur Erklärung für diese Thatsachen lässt sich Folgendes annehmen: So oft man zwei Salze zusammenbringt, findet unabhängig von ihrer Löslichkeit oder Flüchtigkeit eine doppelte Zersetzung statt,

indem zwischen den negativen und positiven Radikalen ein Austausch vor sich geht. Es bildet sich daher z. B. bei der Einwirkung von Natriumsulfat $SO_2'' \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$ auf Kaliumchlorid $\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\}$ ein Gemenge dieser beiden Salze mit Kaliumsulfat $SO_2'' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$ und Natriumchlorid $\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\}$.

$$2\left(SO_2'' \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}\right) + 4\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\Bigg)$$

Natriumsulfat. Kaliumchlorid.

$$= SO_2'' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} + SO_2'' \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} + 2\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\Bigg) + 2\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\Bigg)$$

Kaliumsulfat. Natriumsulfat. Kaliumchlorid. Natriumchlorid.

Sind alle Salze löslich, so bleiben sie sämmtlich in Lösung und ihre Bildung entgeht der Beobachtung, wenn sich nicht unter den neu entstandenen Salzen eines vorfindet, das in seiner Farbe von den ursprünglich vorhandenen verschieden ist. Dasselbe findet anch statt, wenn man zwei fixe, nicht verflüchtigbare Salze auf trockenem Wege auf einander einwirken lässt. Befindet sich aber unter den neugebildeten Salzen ein unlösliches oder flüchtiges, so wird es niedergeschlagen oder es verflüchtigt sich; das Gleichgewicht wird gestört, da einer der dasselbe bedingenden Faktoren zu wirken aufhört, und es findet alsdann zwischen den übrigbleibenden Elementen ein zweiter Austausch statt, durch welchen eine neue Menge des unlöslichen oder flüchtigen Salzes zur Ausscheidung kommt; der zweiten Menge folgt eine dritte, und so setzt sich diese Erscheinung fort, bis die Gesammtmenge der Radikale, die durch ihre Vereinigung ein unlösliches oder flüchtiges Salz zu bilden vermögen, ausser Wirkung getreten ist.

Nach Malaguti nehmen bei einer in der beschriebenen Weise stattfindenden Umsetzung zweier Salze nicht, wie man erwarten sollte, äquivalente Mengen von jedem derselben Theil. Die Mengen der neugebildeten Salze scheinen vielmehr in geradem Verhältnisse zu der Grösse der zwischen den einzelnen Elementen bestehenden Verwandtschaft zu stehen.

Denke man sich beispielsweise zwei Salze, von denen das eine durch Vereinigung des elektropositiven Radikales A mit dem elektronegativen Radikal B entstanden ist, während das andere der Vereinigung des elektronegativen Radikals B mit einem andern elektropositiven Radikale A' seine Entstehung verdankt, so werden die sich bildenden Mengen von A + B und von A' + B unter sich im Ver-

hältnisse von 3 : 2 stehen, wenn sich die Grösse der Verwandtschaft von A zu B zu der Grösse der Verwandtschaft von A' zu B wie 3 : 2 verhält.

Versucht man 100 Moleküle Bariumacetat $Ba''\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$ und 100 Moleküle neutrales Bleinitrat $Pb\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases}$ aufeinander wirken zu lassen, so ergiebt sich, dass nur zwischen je 77 Molekülen von jedem der beiden Salze eine doppelte Zersetzung stattfindet. Die Zahl, welche die Molekularmenge zweier Salze ausdrückt, die sich gegenseitig zersetzen, in unserem Falle 77, lässt sich als der Umsetzungscoefficient für das Salzpaar bezeichnen.

Verfährt man umgekehrt, wie in dem vorher beschriebenen Versuche, indem man 100 Moleküle Bariumnitrat $Ba''\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases}$ mit 100 Molekülen Bleiacetat $Pb\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$ zusammenbringt, so nehmen von den beiden erwähnten Salzen nur je 22 Moleküle an der Zersetzung Theil. Der Umsetzungscoefficient für diese beiden Salze wird 22 sein. Die Zahl 22 giebt zu der vorher erwähnten, 77 hinzu addirt, nahezu 100. Für zwei andere Salze würde man zwei andere Zahlen erhalten, deren Summe aber auch wieder 100 geben würde.

Aus diesen Beobachtungen schliesst man allgemein, dass bei dem Zusammenbringen zweier Salze die aus dem gegenseitigen Austausch der Elemente hervorgegangenen neuen Salze in unveränderlichen Verhältnissen vorhanden sind, und ferner, dass bei zwei Salzpaaren, die beide dieselben, aber in umgekehrter Weise verbundenen Radikale enthalten, die Coefficienten, welche die Mengen der in jedem Falle zersetzten Salze ausdrücken, unter sich complementär sind.

Einwirkung der Elektricität auf die Salze. Ein hinreichend starker elektrischer Strom zersetzt ein Salz in der Weise, dass das elektropositive Element am negativen Pol erscheint, während der elektronegative Bestandtheil des Salzes am positiven Pol auftritt.

Unterwirft man eine Lösung von Kupfersulfat $Cu''SO_4''$ der Elektrolyse, so wird am negativen Pole das Kupfer metallisch abgeschieden, während zugleich die Gruppe SO_4 am positiven Pole erscheint; hier vereinigt sie sich, unter Rückbildung von Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 mit dem Wasserstoff des Wassers, während gleichzeitig der aus dem Wasser freigewordene Sauerstoff entweicht.

Während sich die Erklärung für die im erwähnten Beispiele beobachteten Erscheinungen leicht geben lässt, wird sie für den Fall weniger einfach, wo man sich Rechenschaft über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Salze der Alkalimetalle, wie Kalium oder Natrium zu geben sucht. Es scheidet sich zwar bei der Zersetzung des Kaliumsulfates $SO_2'' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$ gerade wie im vorhergehenden Falle am positiven Pole Schwefelsäure und Sauerstoff ab, am negativen Pole hingegen findet man statt des Metalles Kaliumhydrat und Wasserstoff.

Diese Erscheinung erklärte man sich früher in der Art, dass man sich den bei diesem Versuche auftretenden Sauerstoff und Wasserstoff als von der Zersetzung des Wassers herrührend dachte, indem man annahm, dass das Salz durch den Strom in Schwefelsäureanhydrid SO_3 und Kaliumoxyd K_2O zerlegt worden sei, die sich dann durch Vereinigung mit dem Wasser in Schwefelsäurehydrat und Kaliumhydrat umgesetzt hätten.

Dass diese letztere Erklärungsweise nicht die richtige ist, lässt sich durch einen kurz zu beschreibenden Versuch darthun, der beweist, dass die Vorgänge bei der Elektrolyse des Kaliumsulfates dieselben, wie die bei der Elektrolyse des Kupfersulfates sind.

Man bringt unter eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfat $SO_2'' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$ Quecksilber, in welches man das negative Polende eintauchen lässt. Das freigewordene Kalium verbindet sich unter diesen Umständen mit dem Quecksilber zu einem Amalgam, welches durch Wasser weniger leicht als das reine Kalium angegriffen wird. Man kann alsdann nach einiger Zeit durch Verdampfen des Quecksilbers eine kleine Menge Kalium erhalten.

Aus diesem Versuch ergiebt sich, dass die bei der Elektrolyse der Alkalisalze beobachtete scheinbare Abweichung einzig von der sekundären Einwirkung des Alkalimetalls auf das Wasser herrührt.

Nomenclatur.

Die chemische Nomenclatur wurde gegen Ende des vorigen Jahrhunderts geschaffen. Die von Guyton de Morveau gemachten Vorschläge wurden dem Gutachten einer Commission unterbreitet, die auch Lavoisier unter ihren Mitgliedern zählte, und von dieser Commission wurde endgültig über dieselben entschieden.

Später schuf **Berzelius** eine andere im Geiste der vorher erwähnten Nomenclatur, die den von der Wissenschaft inzwischen gemachten Fortschritten in vollkommenster Weise Rechnung trug. Diese ist die bis in die Neuzeit von den Chemikern aller Länder angenommene, doch passt sie sich in vielen Beziehungen nicht mehr vollständig den Ansichten an, die heutzutage fasst allgemein über die Constitution der Körper herrschen und muss desshalb in vielen Hinsichten modificirt werden.

Im vorliegenden Lekrbuche soll eine derartig modificirte Nomenclatur angewandt werden, deren sich viele Chemiker schon seit längerer Zeit mit Vorliebe bedienen, wenn sie auch noch nicht allgemein eingeführt ist.

Namen der Elemente. Die den Elementen zuertheilten Namen sind durchaus willkürlich; meistens wählt man hierzu solche Worte, die an gewisse hervortretende Eigenschaften des damit zu bezeichnenden Körpers erinnern. So kommt z. B. Brom vom griechischen *βρῶμος* (schlechter Geruch), Jod von *ἰοειδής* (violet), wegen der schönen violetten Farbe, die die Dämpfe dieses Elementes charakterisirt etc.

Für alle die Elemente, die schon früher bekannt waren, behält man deren gebräuchliche Namen bei.

Mit Hülfe der Namen der Elemente bildet man die der Verbindungen.

Namen der Verbindungen, die aus zwei Elementen bestehen. Allgemeine Regel: An den Namen des elektropositiven Elementes schliesst man unmittelbar den Namen des elektronegativen Elementes an, indem man letzteren in passender Weise mit der Endung id versieht. So heisst eine Verbindung von Eisen und Chlor Eisenchlorid, eine Verbindung von Silber und Brom Silberbromid.

Durch diese Bezeichnungsweise sind wir in den Stand gesetzt, beim blossen Blick auf den Namen eines Körpers dessen qualitative Zusammensetzung zu erkennen. Eine Erweiterung dieser Regel setzt uns weiter in den Stand, auch die quantitative Zusammensetzung eines Körpers anzudeuten.

Ist das elektronegative Element einatomig, so drückt man die erwähnten Beziehungen durch Einschiebung der Zahlwörter mono, bi, tri, tetra etc. zwischen die Namen der Elemente aus und zwar mono, wenn die Verbindung auf ein elektropositives Atom nur ein elektronegatives Atom enthält, bi, wenn von letzterem zwei, tri, wenn drei, tetra, wenn vier elektronegative auf ein elektropositives Atom kommen.

So nennt man z. B. die Verbindung KCl Kaliummonochlorid oder einfach Kaliumchlorid, die Verbindung $Hg''Cl_2$ Quecksilberbichlorid, die Verbindung $Au'''Cl_3$ Goldtrichlorid, die Verbindung CCl_4 Kohlenstofftetrachlorid u. s. f.

In ähnlicher Weise verfährt man auch für den Fall, dass der elektronegative Bestandtheil der Verbindung zweiatomig ist. Es kommt alsdann mono in die Verbindung, wenn dieselbe ein elektronegatives Atom auf ein elektropositives Atom von paarer, oder auf zwei elektropositive Atome von unpaarer Atomigkeit enthält.

Um Verbindungen anzudeuten, in welchen auf zwei positive Atome von paarer, oder auf die doppelte Anzahl von positiven Atomen von unpaarer Atomigkeit drei negative Atome vorkommen, schiebt man die Silben sesqui ein.

Kommen auf ein einziges negatives Atom mehr als ein resp. zwei positive Atome (je nach der Atomigkeit), so wird das Wort sub eingeschoben.

Beispiele:

K'_2S heisst Kaliummonosulfid.
Na'_2S_2 „ Natriumbisulfid.
Na'_2S_3 „ Natriumtrisulfid.

Ferner:

$Ba''S$ „ Bariummonosulfid.
$Ca''S_2$ „ Calciumbisulfid.
Fe''_2S_3 „ Eisensesquisulfid.
Hg''_2S „ Quecksilbersubsulfid.

Unabhängig von der Atomigkeit der zu einer binären Verbindung zusammentretenden Elemente macht man zwischen den Namen der beiden Elemente die Einschiebung per oder hyper, wenn man die Verbindung andeuten will, die von allen zwischen den beiden Elementen möglichen Verbindungen die grösste Menge des elektronegativen Elementes enthält. Fe_2Cl_6 heisst Eisenperchlorid; K_2S_5 Kaliumpersulfid.

Ueberschreitet die Atomigkeit des elektronegativen Körpers die Zahl zwei, so werden die Mengen, in der es vorhanden ist, nicht weiter angedeutet.

Von dieser allgemeinen Regel giebt es mehrere Ausnahmen:

Die erste dieser Ausnahmen bezieht sich auf die Wasserstoffverbindungen mit sauren Eigenschaften. Man bezeichnet diese Verbindungen, indem man an den Namen des elektronegativen Bestandtheils den des elektropositiven Bestandtheils mit dem Endwort Säure

anschliesst. Man spricht demnach von der Verbindung HCl als von der Chlorwasserstoffsäure, von HBr als von Bromwasserstoffsäure etc. Häufig lässt man auch das Endwort Säure weg und nennt z. B. die Verbindung H_2S einfach Schwefelwasserstoff.

Die zweite Ausnahme bezieht sich auf die Verbindungen der Metalle unter sich; man nennt diese Verbindungen Legirungen; man sagt Legirung des Eisens mit dem Kupfer, Legirung des Zinks mit dem Blei etc. Die Legirungen, deren einer Bestandtheil Quecksilber ist, nennt man Amalgame; beispielsweise heisst die Legirung des Quecksilbers mit dem Silber Silber-Amalgam etc.

Die dritte Ausnahme bezieht sich auf die Sauerstoffverbindungen.

Wenn eine sauerstoffhaltige Verbindung bei ihrer Einwirkung auf die Elemente des Wassers eine Säure bildet, so nennt man sie Anhydrid und hängt dieses Wort an den Namen der Säure, die unter den genannten Verhältnissen entsteht (wir werden später die Bildungsweise des Namens der Säuren betrachten); so wird z. B. die Verbindung des Phosphors und des Sauerstoffs von der Formel P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid genannt, weil dieser Körper durch Aufnahme von Wasser in Phosphorsäure übergeht.

Wirkt die sauerstoffhaltige Verbindung zwar nicht auf Wasser, wohl aber auf Basen salzbildend ein, so bildet man deren Namen gerade wie im vorhergehenden Falle und hängt das Wort Anhydrid an den Namen der hypothetischen Säure, die man erhalten würde, wenn man das Metall der Salze dieser binären Verbindung durch Wasserstoff vertreten könnte.

Kohlenstoff und Sauerstoff bilden z. B. eine Verbindung CO_2, die mit Basen Salze von der Zusammensetzung M'_2CO_3 giebt, wo M' ein einatomiges Metall darstellt. Die Säure, die man durch Substitution von H_2 für M_2 in dieser Formel erhalten würde, hätte die Zusammensetzung H_2CO_3 und müsste nach später weiter zu erklärenden Regeln Kohlensäure genannt werden. Man wird desshalb der Verbindung CO_2 den Namen Kohlensäureanhydrid geben.

Manchmal bezeichnet man auch die Körper nicht in der angegebenen Weise, sondern als wasserfreie Säuren, und sagt statt Phosphorsäureanhydrid und Kohlensäureanhydrid wasserfreie Phosphorsäure und wasserfreie Kohlensäure, doch ist die ersterwähnte Bezeichnungsweise vorzuziehen, da sie mit den jetzt gültigen Anschauungen in besserem Einklange steht. Binäre Verbin-

dungen können in der That nur dann Säuren sein, wenn sie Wasserstoff enthalten.

Wenn die binären sauerstoffhaltigen Verbindungen weder bei ihrer Einwirkung auf Wasser Säuren, noch bei ihrer Einwirkung auf Basen Salze bilden können, so nennt man sie Oxyde, indem man das Wort Oxyd an den Namen des Elements anhängt, mit welchem der Sauerstoff verbunden ist. Die Verbindung von Sauerstoff und Kalium K_2O nennt man Kaliumoxyd.

Da ein und dasselbe Element mehrere binäre Verbindungen mit dem Sauerstoff bilden kann, so schiebt man zu ihrer Unterscheidung zwischen den Namen des Elementes und das Wort Oxyd die Zahlworte Proto, Bi, Tri, Sesqui und Sub ein; diese Worte zeigen in ähnlicher Weise, wie dies bereits bei den zweiatomigen elektronegativen und den elektropositiven Körpern auseinandergesetzt worden ist, das Verhältniss an, in welchem der Sauerstoff zu dem mit ihm in Verbindung getretenen Körpern steht.

So nennt man z. B. die Verbindungen K'_2O, $Cu''O$, $Hg''O$ Kaliumprotoxyd, Kupferprotoxyd, Quecksilberprotoxyd.

Die Verbindungen $Mn''O_2$, $Ba''O_2$ werden Manganbioxyd, Bariumbioxyd genannt. Die Verbindung $\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\} O_3$ ist Goldtrioxyd; die Verbindung $Fe_2^{VI}O_3$ ist Eisensesquioxyd, ebenso wie die Verbindung Hg''_2O als Quecksilbersuboxyd bezeichnet werden muss. Zur Bezeichnung des sauerstoffreichsten Oxyds (nicht Säureanhydrids), welches ein Körper bilden kann, bedient man sich des Ausdrucks Peroxyd oder Hyperoxyd. In dem zweiten vorhergehenden Beispiel kann man nach Belieben von Mangan- oder Bariumbioxyd, -peroxyd oder -hyperoxyd sprechen, da aus dem Versuch hervorgeht, dass BaO_2 und MnO_2 diejenigen Verbindungen des Mangans und Bariums sind, die, ohne ein Säureanhydrid zu sein, die grösste Menge Sauerstoff enthalten.

Vierte Ausnahme. Unter den Körpern, deren Nomenclatur den gewöhnlichen Regeln unterworfen ist, befinden sich binäre Verbindungen, deren einer Bestandtheil Schwefel, Selen oder Tellur ist; einige dieser letzteren stehen mit gewissen schwefel-, selen- oder tellurhaltigen Säuren in derselben Beziehung, wir die sauerstoffhaltigen Anhydride zu den davon abgeleiteten Säuren. Derartige Körper kann man nach Belieben entweder nach den allgemeinen Regeln bezeichnen, oder so, dass man an den Namen der Säuren, welchen sie entsprechen, das Wort Anhydrosulfid anhängt. Der Körper CS_2,

der von der Sulfocarbonsäure CS_3H_2 um H_2S verschieden ist, gerade wie sich das Kohlensäureanhydrid CO_2 von der hypothetischen Kohlensäure CO_3H_2 durch ein Molekül H_2O unterscheidet, kann entweder Kohlenstoffbisulfid oder Sulfocarbonsäure-Anhydrosulfid genannt werden. (Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man diesen Körper als Schwefelkohlenstoff.)

Ternäre Verbindungen. Alle ternären Verbindungen von gesetzmässiger Nomenclatur sind Salze, die bald sauerstoffhaltig, bald sauerstofffrei sind. Die Regeln für diese beiden Fälle sind verschieden.

1) Die Salze sind sauerstoffhaltig: Man giebt ihnen einen allgemeinen Genusnamen, der allen denen zukommt, die denselben salzbildenden Rest enthalten und einen Speciesnamen, der die verschiedenen Arten derselben Klasse unter sich unterscheidet.

Der Genusname wird gebildet, indem man die letzte Silbe des lateinischen Namens des im salzbildenden Rest mit dem Sauerstoff verbundenen Elementes durch die Endung at oder it ersetzt.

Unterscheiden sich zwei Salze nur durch die Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs, so bezeichnet man durch die Endung at die sauerstoffreicheren, durch it die sauerstoffärmeren Verbindungen.

Ausnahmsweise nennt man die Salze, in deren negativem Rest der Stickstoff mit Sauerstoff verbunden ist, abgekürzt Nitrate (anstatt Nitrogeniate) oder Nitrite, und die Salze, in welchen der Kohlen stoff mit dem Sauerstoff verbunden ist, Carbonate.

Für die Reihen von Salzen, die sich nur durch ihren in mehr als zwei Verhältnissen vorkommenden Sauerstoff unterscheiden, bildet man den Genusnamen derjenigen, deren salzbildender Rest mehr Sauerstoff als der der auf it und weniger als der der auf at endigenden enthält, indem man vor das auf at endigende Wort das Präfixum Hypo setzt. Auf die auf it endigenden Salze setzt man das Präfixum Hypo voran, wenn man damit eine Klasse von Salzen bezeichnen will, die weniger Sauerstoff enthält als die auf it endigenden.

Um schliesslich eine Klasse von Salzen zu bezeichnen, die sauerstoffreicher als die ist, der die Endung at zukommt, setzt man vor letztere das Präfixum Per oder Hyper.

Beispielsweise führen wir eine Klasse von Salzen mit einem aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Salzrest an, die in fünf Unterabtheilungen zerfällt; dieselben sind:

das Genus Hypochlorit . . . . . $R'—ClO$,
das Genus Chlorit . . . . $R'—ClO_2$,

das Genus Hypochlorat . . . . . $R'—Cl_2O_5$,
(obwohl dieses in der That nicht existirt, erwähnen wir es doch, um die Regeln der Nomen-clatur verständlich zu machen.)
das Genus Chlorat . . . . . . $R'—ClO_3$,
das Genus Per- (Hyper-) chlorat . . $R'—ClO_4$.

Wie man sieht, ist das Genus Hypochlorit das sauerstoffärmste, und die Sauerstoffmenge nimmt in den folgenden Gliedern, den Chloriten, Hypochloraten, Chloraten und Perchloraten immer mehr zu.

Bildung des Speziesnamens. Der Speziesname ist nichts als der Name des elektropositiven Elementes oder Radikals, den man dem die Säureverhältnisse verdeutlichenden Worte vorsetzt.

Wir bedienen uns zur Erläuterung eines der vorhergehenden Beispiele. Setzt man z. B. im Genus Chlorat an die Stelle von R' ein bestimmtes Radikal, z. B. Kalium, Natrium oder Silber, so erhält man:

das Kaliumchlorat . . . . $KClO_3$,
das Natriumchlorat . . . . . . $NaClO_3$,
das Silberchlorat . . . . $AgClO_3$.

Häufig bildet ein und dasselbe elektropositive Radikal zwei verschiedene Salzarten mit ein und derselben negativen Gruppe. Diese beiden Arten kann man als Maximumsalz und Minimumsalz bezeichnen, indem man unter Maximumsalz dasjenige versteht, welches die grösste, unter Minimumsalz dasjenige, welches die kleinste Menge des elektronegativen Bestandtheils enthält, oder man nimmt die dem Namen des Elementes entsprechenden lateinischen, auf icum und osum endigenden Adjectiva zu Hülfe, die man abgekürzt, auf i resp. o endigend, dem elektronegativen Bestandtheil vorausschickt, und zwar auf o endigend, wenn das Minimum-, auf i endigend, wenn das Maximumsalz angedeutet werden soll.

So kann man beispielsweise von der Verbindung $Fe_2(SO_4)_3$ als von Ferrisulfat, von der Verbindung $FeSO_4$ als von Ferrosulfat sprechen und analog ein Mercuronitrat und ein Mercurinitrat unterscheiden.

2) Die Salze sind sauerstofffrei: Wenn die Salze in ihrem negativen Theile Schwefel, Selen oder Tellur enthalten, so bildet man ihre Namen gerade, als ob sie sauerstoffhaltig wären, indem man, je nach der Natur des den Sauerstoff ersetzenden Körpers, vor ihren Genusnamen die Präfixe Sulfo-, Seleno- und Telluro- anbringt. Da man die Salzgruppe R_2CO_3 Carbonat nennt, so bezeichnet man die Gruppe R_2CS_3 als Sulfocarbonat.

Enthalten die Salze weder Sauerstoff, noch Schwefel, noch Selen, noch Tellur, so sind zwei Fälle möglich, indem entweder zwei positive Elemente auf ein einziges negatives kommen, oder umgekehrt. Ist das elektronegative Element einfach, so endigt man seinen Namen auf id, indem man das Wort Doppel vorherschickt, und dann die Namen der beiden positiven Körper neben einander gestellt vorher anbringt. So nennt man z. B. den Körper $\left.\begin{matrix}AgK\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Silberkaliumdoppelchlorid.

Enthält dagegen der Körper ein positives auf zwei negative Elemente, so endigt man den Namen des einen dieser letzteren auf o und hängt daran den Namen des anderen mit der Endung id, indem man dem Ganzen den Namen des positiven Elements vorausschickt. So bezeichnet man die Verbindung $\left.\begin{matrix}Hg''\\JCl\end{matrix}\right\}$ als Quecksilberchlorojodid.

3) Säuren und Basen: Salze, die als elektropositiven Bestandtheil nur Wasserstoff enthalten, nennt man Säuren.

Die Namen der Säuren bildet man allgemein, indem man an den Namen des die Säure charakterisirenden Elementes das Wort Säure anhängt.

Unterscheiden sich zwei Säuren nur durch ihren Gehalt an Sauerstoff, so bildet man den Namen der sauerstoffreicheren nach der allgemeinen Regel, während man zur Bezeichnung der sauerstoffärmeren den Namen des Elementes durch Anhängen der Silben ige in ein Beiwort verwandelt und dieses mit der Bezeichnung „Säure" vereinigt.

Kommt bei einer Säurenreihe der Sauerstoff in mehr als zwei Verhältnissen vor, so bezeichnet man die weiteren Abstufungen durch Vorsetzen der Präfixe Unter oder Ueber.

Die Reihe der Chlorsäuren erhält beispielsweise folgende Namen:

Unterchlorige Säure . . . . $HClO$
Chlorige Säure . . . . $HClO_2$
Wir kennen von diesen beiden Säuren nur die Metall- und nicht die Wasserstoffverbindungen.
Unterchlorsäure (hypothetisch) . . . . HCl_2O_5
Chlorsäure . . . . $HClO_3$
Ueberchlorsäre . . . . $HClO_4$

Ausnahmsweise bezeichnet man die Stickstoffsäuren als Salpetersäuren: Es giebt eine salpetrige Säure, eine Untersalpetersäure und eine Salpetersäure.

Besteht der elektronegative Bestandtheil eines Salzes aus der Gruppe HO, so ist dieses Salz eine Base; eine derartige Verbindung

bezeichnet man allgemein als Hydrat, indem man den Speciesnamen wie gewöhnlich bildet und voranschickt. Die Verbindung KHO ist Kaliumhydrat.

Quaternäre Verbindungen. Die quaternären Verbindungen sind Salze, die bald eine negative Gruppe auf zwei positive Radikale enthalten, bald ein einziges positives Radikal auf zwei negative, bald ein einziges negatives ternäres Radikal auf ein einziges positives Radikal.

1) Ein einziges negatives Radikal und zwei positive. Wenn sich unter den positiven Radikalen kein Wasserstoff befindet, so bildet man den Namen des Salzes wie gewöhnlich, doch setzt man dem Genusnamen die Bezeichnung: „Doppel“ vor, indem man die beiden Speziesnamen neben einander gestellt, vorher anbringt; so ist der Körper $KNaSO_4$ ein Kaliumnatriumdoppelsulfat.

Findet sich noch Wasserstoff unter der Zahl der elektropositiven Elemente, so deutet man dies an, indem man das Beiwort „Saures“ voranschickt oder das Präfix bi vor die Bezeichnung des elektronegativen Bestandtheils einschiebt.

Von den beiden bekannten Kaliumsulfaten lässt sich das eine K_2SO_4'' als neutrales oder einfach als Kaliumsulfat bezeichnen, während das andere $KH.SO_4''$ saures Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat genannt wird.

2) Ein positives und zwei negative Radikale. Tritt unter den negativen Radikalen kein Hydroxyl HO auf, so endigt man den Namen des einen auf o und schliesst ihn unmittelbar an den Namen des zweiten auf at endigenden an, indem man sonst nach den gewöhnlichen Regeln verfährt.

Die Verbindung $Pb\ NO_2\ ClO_2$ würde Bleinitrochlorat oder Bleichloronitrat heissen.

Tritt dagegen unter der Zahl der elektronegativen Radikale die Gruppe HO auf, so benennt man das Salz, als ob kein anderes negatives Radikal vorhanden wäre, stellt jedoch in dem Falle dem Namen das Wort basisch vor, oder schiebt das Wort sub ein.

Von den zwei Wismuthnitraten ist das eine das neutrale, $Bi'''(NO_3)_3$, während das andere $Bi'''(HO)_2(NO_3)$ als basisches Wismuthnitrat oder als Wismuthsubnitrat bezeichnet werden kann.

3) Ein positives Radikal und ein ternäres negatives. Der Genusname wird wie gewöhnlich gebildet, doch schickt man ihm in solchen Fällen gewisse Präfixe voraus, die andeuten, dass im elektronegativen Theile der Verbindung neben dem mit der Endung at

versehenen Elemente noch andere auftreten. Ein Salz von der Formel K_2CO_2S würde man Kaliumbioxysulfocarbonat nennen.

Verbindungen, die mehr als vier Elemente enthalten. Bei der Nomenclatur derartiger Verbindungen befolgt man dieselben Regeln, wie die, welche man bei den quaternären anwendet. Hier sollen nur einige Beispiele gegeben werden.

Das Phosphat K, Na, Li, PO_4'' würde Kaliumnatriumlithiumphosphat genannt werden. Der Körper Fe_2, PO_4''', SO_4'', NO_3 würde Eisenphosphosulfonitrat heissen; ein Salz von der Zusammensetzung $K_2(CSOSe)''$ trüge den Namen: Kaliumsulfoxyseleniocarbonat.

Löslichkeit.

Viele im festen Zustande vorkommende Körper haben die Eigenschaft, in Berührung mit andern, im flüssigen Zustand befindlichen Substanzen selbst in den flüssigen Zustand überzugehen, und dann mit letzteren innig gemischt zu verbleiben. Man sagt von solchen festen Körpern, dass sie in den Flüssigkeiten löslich sind und bezeichnet diese Eigenschaft als Löslickeit. Beispiele von Löslichkeit sind sehr zahlreich. Zucker z. B. ist löslich in Wasser; Fette lösen sich in Terpenthinöl auf.

Wenn sich ein fester Körper in einer Flüssigkeit löst, beobachtet man in den meisten Fällen eine Ab- oder Zunahme der Temperatur.

Es bringt nämlich jeder Körper bei seinem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand eine bestimmte Wärmemenge zum Verschwinden, die Temperatur des Lösungsmittels muss daher bei der Auflösung sinken, wenn nicht durch andere Umstände eine neue Wärmequelle eröffnet wird.

Da die verschiedenen Körper zur Veränderung ihres Aggregatzustandes verschiedener Wärmemengen bedürfen, muss die Intensität der bei der Auflösung erzeugten Kälte jedesmal mit der Natur des sich auflösenden Körpers wechseln. Sie ist scheinbar geringer in allen den Fällen, wo der sich auflösende Körper auf das Lösungsmittel zugleich chemisch einwirkt und dadurch in demselben Augenblick eine Temperaturerhöhung veranlasst, welche die durch die Auflösung hervorgebrachte Kälte mehr oder weniger aufhebt.

Das Resultat unserer Beobachtungen ist somit eine Differenz, und zwar beobachtet man Kälte, wenn die durch die chemische Verbindung erzeugte Wärme geringer ist als die durch die Auflösung hervorgebrachte Kälte, Wärme dagegen, wenn das Umgekehrte der Fall ist.

Es lässt sich nun auch noch beobachten, dass sich die Temperatur bei einer Auflösung gar nicht verändert hat, für einen solchen Fall muss man annehmen, dass die beiden entgegengesetzten Wirkungen sich gegenseitig genau aufgehoben haben.

Die Gesetze, von denen die Löslichkeit der verschiedenen Körper abhängig ist, sind noch nicht genau erforscht, und jede Verallgemeinerung derselben ist von Ausnahmen begleitet.

Im Folgenden sollen einige Regeln aufgestellt werden, die in der Mehrzahl der Fälle für die Löslichkeit der Körper gelten mögen.

1) Bei ein und derselben Temperatur kann eine Flüssigkeit nur eine bestimmte Menge eines festen Körpers auflösen. Hat eine Flüssigkeit die ganze Menge des Körpers gelöst, die sie bei einer gegebenen Temperatur lösen kann, so heisst sie gesättigt. Lösungen finden demnach gerade wie gewöhnliche Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen statt.

2) Ist eine Flüssigkeit mit einem Körper gesättigt, so kann sie noch einen andern auflösen; es wird sogar nicht selten die Löslichkeit des zweiten durch die Gegenwart des schon in Lösung befindlichen erhöht.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt man an, dass aus den ursprünglich vorhandenen Körpern durch doppelte Zersetzung neue gebildet wurden.

3) die Löslichkeit der Körper steigert sich gewöhnlich mit Zunahme der Temperatur. 100 Theile Wasser lösen bei 10° 10 Theile Bariumnitrat, während dieselbe Wassermenge bei 100° 36 Theile desselben Salzes auflöst.

Diese Regel ist jedoch nicht allgemein gültig, denn nicht alle Körper nehmen mit Zunahme der Temperatar an Löslichkeit zu; es giebt Körper, die in der Kälte löslicher sind als in der Wärme (z. B. das Thoriumsulfat), und andere, bei denen sich noch grössere Unregelmässigkeiten zeigen. Das Natriumsulfat z. B. ist in Wasser löslich, und seine Löslichkeit steigt bei Temperaturzunahme bis + 33°. Wird diese Temperatur überschritten, so findet wieder eine Abnahme in der Löslichkeit statt.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung nimmt man an, dass das sich zwischen 0° und + 33° lösende Salz mit einer gewissen

Menge Wassers verbunden sei, welche Verbindung bei + 33⁰ unter Bildung des wasserfreien Salzes wieder zerfiele.

Berücksichtigt man weiter, dass das wasserhaltige Salz dem allgemeinen Gesetze gehorche, während die Löslichkeit des wasserfreien in demselben Verhältniss abnähme, in welchem die Temperatur zunimmt, so ist diese auffallende Erscheinung erklärt. Diese Erklärung ist jedoch eine rein hypothetische.

4) So oft sich feste Körper in Flüssigkeiten lösen, erhöhen sie die Siedepunkte der letzteren.

Die Grösse der Erhöhung richtet sich nach der Natur des gelösten Körpers; es ist denkbar, dass sie von der Grösse der Kraft abhängig ist, die in einer Lösung die Flüssigkeit und das feste Molekül zusammenhält.

In nachstehender Tabelle sind einige Salze aufgeführt, die bei ihrer Auflösung in Wasser dessen Siedepunkt erhöhen. Spalte I. giebt die Gewichtsmengen der verschiedenen Salze an, die bei der Siedetemperatur 100 Gew. Theile Wassers sättigen. Spalte II. enthält die Siedepunkte der gesättigten Lösungen.

	I.	II.
Bariumchlorid	60.1	$104^0.3$
Natriumchlorid	41.2	$108^0.3$
Ammoniumchlorid . . .	88.9	$104^0.2$
Strontiumchlorid . . .	117.5	$117^0.8$
Natriumnitrat	224.8	$121^0.0$
Calciumnitrat	362.0	$151^0.0$
Calciumchlorid	325.0	$179^0.0$.

Die Löslichkeit der Salze in den Flüssigkeiten wechselt mit der Temperatur. Um die Beziehungen der Löslichkeit zur Temperatur graphisch darzustellen, hat man sogenannte Löslichkeitskurven konstruirt, die es ermöglichen, für einen beliebigen Thermometergrad die Menge der gelösten Substanz kennen zu lernen. Bei der Construction solcher Löslichkeitskurven verfährt man folgendermaassen:

Man zieht zwei senkrecht zu einander stehende Linien (AX und AY auf p. 85), die Horizontale, die Abscisse AX, theilt man in eine Anzahl von gleichen Theilen, von denen jeder einen Grad des hundertheiligen Thermometers darstellt, auch die Vertikale, die Ordinate AY theilt man in unter sich gleiche Theile, die nicht unbedingt denen der Horizontalen gleich zu sein brauchen. — Nachdem man durch eine Reihe von Versuchen festgestellt hat, wie viel Theile des

Löslichkeit verschiedener Salze in 100 Theilen Wasser.

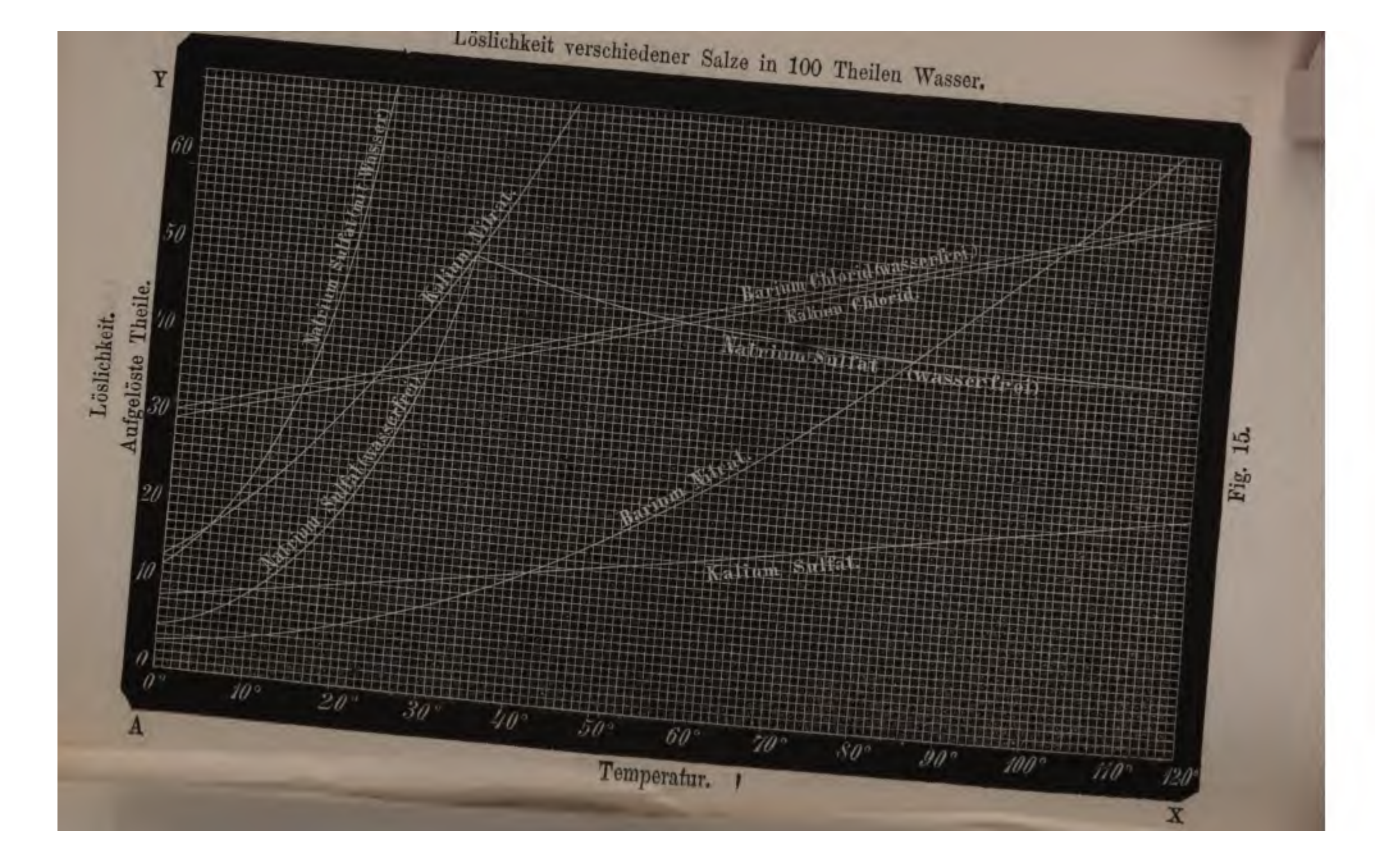


Fig. 15.

zu untersuchenden Körpers sich bei verschiedenen Temperaturen in 100 Theilen Lösungsmittels auflösen, errichtet man auf der Abscisse in den den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Punkten Perpendikel. Dann trägt man auf der Ordinate Längen auf, die den Mengen des bei den verschiedenen Temperaturen gelösten Körpers proportional sind und errichtet auch aus jedem dieser Punkte Perpendikel. Hierauf stellt man alle Punkte fest, in welchen die Perpendikel auf der Abscisse die zu ihnen gehörigen auf der Ordinate schneiden und verbindet diese Punkte durch eine Linie. Diese ist die gesuchte Löslichkeitskurve.

Um eine derartige Kurve für alle Grade des Thermometers mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten, sind etwa 10—20 Bestimmungen nöthig.

Will man durch die Kurve die Löslichkeit eines Körpers für eine bestimmte Temperatur erfahren, so zieht man aus dem Punkte der Abscisse, auf welchem sich die Temperatur angeschrieben befindet, eine Senkrechte in die Höhe, welche die Kurve in einem bestimmten Punkte schneidet. Von diesem Punkte aus fällt man ein Perpendikel auf die Ordinate; die hierdurch auf der Ordinate abgeschnittene Länge stellt die Menge des Körpers dar, die sich bei der gegebenen Temperatur löst.

Um die Löslichkeit eines Körpers mit Genauigkeit zu bestimmen, besitzen wir zwei Methoden.



Fig. 16.

Nach der ersten Methode verdampft man ein bekanntes Gewicht P einer bei einer bekannten Temperater t gesättigten Lösung

und wiegt den vollständig trockenen Rückstand, dessen Gewicht P′ sei. P—P′ giebt uns dann das Gewicht des verdampften Wassers und wir erfahren sofort durch einen einfachen Ansatz die Menge des Körpers, welcher in 100 Theilen Wasser bei t^0 gelöst ist.

$$P-P' : P' = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{100 \times P'}{P-P'}.$$

Um diese Bestimmung möglichst genau ausführen zu können, verdampft man die Lösung in einem kleinen schiefstehenden Kochfläschchen bei geringer Temperatur, z. B. über einigen Kohlen, und vertreibt am Schlusse der Operation die letzten Spuren von Feuchtigkeit durch Einblasen von Luft mittelst eines Blasebalgs, wobei man, um Verluste zu vermeiden, den Ballon schief halten muss. (Fig. 16.)

Zweite Methode. Anstatt eine Lösung nach der Wägung zu verdampfen, fügt man ihr ein Reagens zu, welches die in ihr enthaltene Verbindung, oder wenigstens einige ihrer Elemente, ausfällt; sammelt dann den Niederschlag, wascht, trocknet und wiegt ihn und berechnet aus seinem Gewicht das Gewicht des in Lösung befindlichen Körpers.

Um z. B. die Löslichkeit des Natriumbromids zu bestimmen, fügt man Silbernitrat zu der Lösung dieses Salzes und wiegt den auf einen Filter gesammelten, gewaschenen und getrockneten Niederschlag von Silberbromid, sein Gewicht sei P. Da man weiss, dass 188 Theile Silberbromid 80 Theile Brom enthalten, so ergiebt sich die Menge des in P Gewichtstheilen Silberbromids enthaltene Brom durch den Ansatz $188 : 80 = P : x$, woraus $x = \frac{80 \times P}{188} = B$, wo man mit B den Werth x als bekannt voraussetzt.

80 Brom bedürfen zu ihrer Sättigung 23 Natrium, indem sie 103 Natriumbromid bilden; die Menge des in Lösung befindlichen Natriumbromids berechnet sich demnach durch die Proportion:

$$80 : 103 = B : x, \text{ woraus man } x = \frac{103 \times B}{80} \text{ findet.}$$

Das letzterwähnte Verfahren ist das einzig anwendbare in den Fällen, wo die Körper, um deren Löslichkeitsbestimmungen es sich handelt, durch die Hitze zersetzt werden.

Ein Haupterforderniss für Löslichkeitsbestimmungen sind gesättigte Lösungen.

Der einfachste und zugleich sicherste Weg, um sich dieselben zu verschaffen, ist der, dass man einen Ueberschuss des zu lösenden

Körpers in das Lösungsmittel bringt, indem man das Ganze während einer hinreichend langen Zeit bei constanter Temperatur sich selbst überlässt.

Für diejenigen Körper, welche nach der allgemeinen Regel in der Wärme löslicher sind als in der Kälte, giebt es noch ein anderes Verfahren zur Anfertigung einer gesättigten Lösung, welches darin besteht, dass man die Flüssigkeit bei einer Temperatur sättigt, die höher ist, als die, bei der man die Bestimmung machen will. Beim Erkalten setzt sich der Ueberschuss des aufgelösten Körpers in derselben ab und man braucht die Flüssigkeit dann nur abzugiessen, sobald das Thermometer die gewünschte Temperatur anzeigt.

Diese Methode ist nicht selten unsicher; es kommt häufig vor, dass die Temperatur sinkt, ohne dass sich der Ueberschuss des löslichen Körpers, der sich ausscheiden sollte, wirklich ausscheidet. Die Flüssigkeit enthält dann eine grössere Menge dieses Körpers, als sie enthalten würde, wenn dis Lösung direkt bei dieser Temperatur gemacht worden wäre.

Im Allgemeinen reicht es in einem solchen Falle aus, die Flüssigkeit umzurühren, um den Ueberschuss des gelösten Körpers zum Krystallisiren zu bringen. Lösungen der letzterwähnten Art nennt man übersättigte Lösungen.

Will man sich solche übersättigte Lösungen darstellen, so muss man die Flüssigkeit unter Luftabschluss erkalten lassen, indem

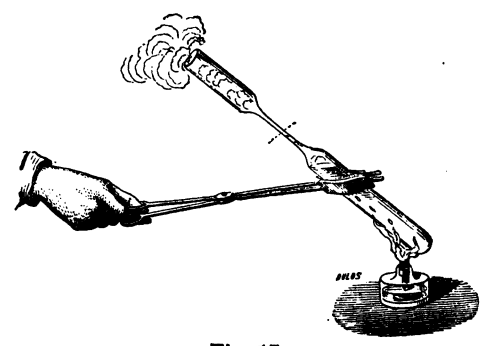


Fig. 17.

man sie entweder heiss in ein Gefäss bringt, welches man vor der Lampe zubläst, oder indem man sie mit einer Oelschicht bedeckt, oder einfach unter eine Glocke stellt.

Im ersteren Falle ist es nur nöthig, die Spitze des Gefässes abzubrechen, um die Krystallisation herbeizuführen, in den andern reicht es hin, die Flüssigkeit mit einem Glasstab umzurühren.

Diese Erscheinung lässt sich sehr schön durch den Versuch mit einer übersättigten Lösung von Glaubersalz (Natriumsulfat) veranschaulichen; man füllt ein trichterförmig ausgezogenes Glasgefäss (Fig. 17) zu $\frac{7}{8}$ mit einer heiss gesättigten Lösung dieses Salzes, kocht die Flüssigkeit kurze Zeit, um die im Gefäss enthaltene Luft durch Wasserdampf zu vertreiben, und schmilzt den ausgezogenen Theil vor der Lampe zu. Dann kann man das Gefäss erkalten lassen, ohne dass das Natriumsulfat krystallisirt. Bricht man nun aber die Spitze des Rohrs ab, so erstarrt die ganze Flüssigkeit augenblicklich zu einer Krystallmasse.

An einer übersättigten Lösung, die erhalten wurde, indem man die Flüssigkeit beim Erkalten durch eine Oelschicht oder durch eine Glocke vor der Berührung mit der Luft geschützt hatte, lassen sich einige auffallende Erscheinungen beobachten.

Eine derartige Lösung krystallisirt augenblicklich bei der Berührung mit einem gewöhnlichen Glasstab; taucht man aber denselben Glasstab heiss in die Flüssigkeit ein, oder hat man ihn nach dem Erhitzen unter Luftabschluss erkalten lassen, so verliert er die Fähigkeit, die Krystallisation der Flüssigkeit zu veranlassen.

Ein gewöhnlicher Luftstrom, durch eine übersättigte Lösung geleitet, ruft in derselben augenblicklich die Krystallisation hervor. Hat aber die Luft vor ihrem Eintritt in die Lösung ein heisses Rohr, eine Reihe von leeren U-Röhren durchströmt, oder wurde sie durch Baumwolle filtrirt, so verliert sie ihre Wirkung auf die Lösung vollständig.

Diese, im ersten Augenblick ausserordentlich erscheinenden Thatsachen, erklärt man folgendermaassen:

Die Krystallisation übersättigter Lösungen rührt von Staubtheilchen her, die sich auf den die Krystallisation hervorrufenden Gegenständen absetzen oder in der Luft schweben. Diese Staubtheilchen müssen, wie sich durch den Versuch herausgestellt hat, um in Wirkung zu treten, Spuren von der Substanz enthalten, aus der die übersättigte Lösung besteht, und zwar können diese Spuren so gering sein, dass übersättigte Lösungen das feinste Erkennungsmittel für die Gegenwart oder Abwesenheit von den dieselben bildenden Substanzen in der Luft sind.

Luft, die eine Reihe von U-Röhren durchstrichen hat, oder durch Baumwolle filtrirt wurde, ist dieser wirksamen Staubtheilchen beraubt.

Durch Erhitzen zerstört man die Krystallform dieser Staubtheilchen und nimmt ihnen damit die Fähigkeit, den sich bildenden Krystallen als Krystallkern zu dienen.

Durch diese Erklärung wird das anfänglich auffallend erscheinende Verhalten übersättigter Lösungen verständlich.

Löslichkeit der Gase. Die eben besprochenen, auf die Löslichkeit fester Körper bezüglichen Gesetze gelten nicht auch für die Löslichkeit der Gase.

Die Veränderung des Aggregatzustandes, die ein fester Körper in Berührung mit einem Lösungsmittel erleidet, hängt von der gegenseitigen Verwandtschaft beider Substanzen ab.

Da ein Körper bei seinem Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand Wärme bindet, so begünstigt Wärme eine solche Lösung.

Löst sich ein Gas in einer Flüssigkeit, so ruft die Affinität beider Substanzen gleichfalls eine Veränderung des Aggregatzustandes, aber in umgekehrter Ordnung hervor, indem in diesem Falle die Veränderung des Aggregatzustandes nicht von Absorption, sondern von Freiwerden von Wärme begleitet ist.

Es leuchtet deshalb ein, dass durch Erwärmen einer Gaslösung die gegenseitige Verwandtschaft der beiden Körper zu einander nicht erhöht, sondern vermindert wird, d. h. die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit wird durch Wärmezufuhr zerstört. Diese Betrachtungen, die sich durch die Theorie voraussehen lassen, werden durch den Versuch bestätigt. Durch Temperaturerhöhung wird die in einer Flüssigkeit gelöste Gasmenge verringert; eine hinreichend gesteigerte Temperatur setzt die Gesammtmenge des gelösten Gases wieder in Freiheit.

Andererseits werden die Gasmoleküle durch Compression genähert und damit eine Vergrösserung der bestehenden Attractionskraft zwischen diesen kleinsten Massentheilchen hervorgebracht.

Die Gase verhalten sich somit bei der Compression gerade wie dann, wenn man sie erkaltet; dies ist in der That der Fall, denn viele Gase lassen sich durch blossen Druck in Flüssigkeiten verwandeln.

Der Druck muss, wie man aus dem Gesagten ersieht, ebenso wie eine Temperaturerniedrigung die Auflösung von Gasen befördern; auch dieses wird durch den Versuch bestätigt.

Die Mengen der gelösten Gase sind dem Drucke proportional.

Einer zwei-, drei-, viermaligen Zunahme desselben entspricht auch eine zwei-, drei-, viermalige Gewichtszunahme des gelösten Gases.

Das zuletzt ausgesprochene Gesetz kann auch anders gefasst werden, indem man sagt: *Das absorbirte Gasvolum ist bei verschiedenem Drucke eine constante Grösse, da das Volum eines Gases dem darauf einwirkenden Druck umgekehrt proportional ist.*

Ein Beispiel von dem Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit der Gase haben wir bei den Selterwasserflaschen. Das in diesen Flaschen enthaltene Wasser ist bei 5 Athmosphären mit Kohlensäureanhydrid gesättigt worden. Durch Entfernen des Korkes kommt dieses Wasser unter den Einfluss des um $\frac{4}{5}$ geringeren gewöhnlichen Atmosphärendruckes und verliert unter Aufschäumen $\frac{4}{5}$ des gelösten Gases.

Noch wenige Worte über den Vorgang, der stattfindet, wenn eine Flüssigkeit nicht mit einem, sondern mit einem Gemenge mehrerer Gase in Berührung ist.

Denken wir uns ein Gemenge von zwei Gasen, A und B, in welchem A und B im Verhältniss von $\frac{1}{5}$ zu $\frac{4}{5}$ stehen. Verschwände bei unverändertem Volum B, so würde das A den ganzen Raum allein ausfüllen, aber einen fünfmal geringeren Druck haben, als das ursprüngliche Gemenge, und sich diesem Druck proportional auflösen.

Verschwände A, so würde B allein den ganzen Raum erfüllen, und einen Druck haben, der $\frac{4}{5}$ des ursprünglichen ausmachte und es würde auch hier eine diesem Druck proportionale Gasmenge gelöst werden.

Beim Zusammentreffen einer Flüssigkeit mit einem Gemenge mehrerer Gase löst die Flüssigkeit von jedem der Gase so viel, als ob das Gas allein mit dem ihm im Gemenge zukommenden Theil des Druckes vorhanden wäre.

Krystallwasser und Constitutionswasser.

Bei der Krystallisation eines Körpers kommt es nicht selten vor, dass die Krystalle bei ihrer Uebereinanderlagerung etwas von der Mutterlauge (so nennt man die Lösung, in welcher die Krystalle sich bilden) mit einschliessen. Unter diesen Umständen steht das einge-

schlossene Wasser in durchaus keinem bestimmten Verhältnisse zum Krystalle, es findet sich darin als einfache Beimengung.

Im Gegensatz hierzu enthalten viele Krystalle Wasser in einem ganz bestimmten Verhältnisse, und zwar im chemisch gebundenen Zustande. Dieses Wasser nennt man Krystallwasser.

Ein und derselbe Körper kann mit Wasser, je nach den Bedingungen, unter denen die Krystalle entstanden sind, in verschiedenen Verhältnissen krystallisiren. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt enthält das Magnesiumsulfat 7 Moleküle Wasser und entspricht der Formel

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O_2 + 7 \text{ aq.},$$

wo aq. ein Molekül Krystallwasser bedeutet. Erkaltet man dagegen eine Lösung desselben Salzes unter 0^0, so setzen sich Krystalle mit 12 Molekülen Wasser ab, die der Formel

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O_2 + 12 \text{ aq.}$$

entsprechen.

Das Krystallwasser scheint für die Constitution der Körper, mit welchen es vereinigt ist, von keiner allzugrossen Bedeutung zu sein. Hat man dasselbe durch hinreichend hohe Temperatur ausgetrieben und löst den Körper nachher wieder auf, so kann man ihn von Neuem krystallisiren lassen; er nimmt dann genau so viel Wasser wieder auf, als er durch das Erhitzen verloren hatte, ohne dass sich in seinen chemischen oder physikalischen Eigenschaften vor- und nachher irgend eine Veränderung beobachten liesse.

Für die Form der Krystalle dagegen ist das Krystallwasser von grosser Wichtigkeit. Ein Krystall, dem man dasselbe durch Erwärmen entzogen hat, kann als solcher nicht weiter bestehen und zerfällt.

Die krystallwasserhaltigen Körper, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, bringen oft eine auffallende Erscheinung zur Anschauung. Beim Erhitzen lösen sie sich in ihrem Krystallwasser und scheinen zu schmelzen, bis das Wasser vollständig verdampft ist und der Körper nimmt dann den festen Zustand wieder an, indem er in der That erst bei einer bedeutend höheren Temperatur wirklich schmilzt. Diese scheinbare Schmelzung könnte man, im Gegensatze zur wahren, als feurigen Fluss zu bezeichnenden Schmelzung, wässrigen Fluss nennen.

Manche Krystalle verlieren schon durch blosse Einwirkung der

Luft ihr Krystallwasser ganz oder zum Theil, indem sie zu Staub zerfallen; sie verwittern. Das Natriumsulfat z. B. zeigt in hohem Grade diese Eigenschaft.

Andere Körper dagegen haben eine solche Verwandtschaft für das Wasser, dass sie sich sogar des in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfes bemächtigen; zu derartigen sogenannten zerfliesslichen Salzen gehört z. B. das Kaliumcarbonat. Ein festes Stück desselben verwandelt sich durch den mehrtägigen Einfluss der feuchten Luft in eine syrupartige Lösung.

Man hat die Frage aufgeworfen, ob das Wasser in den Krystallen im flüssigen oder im festen Zustande vorhanden sei. Diese Frage konnte beantwortet werden, da die specifische Wärme des Wassers von der des Eises verschieden ist. Die Wärmemenge, deren man bedarf, um die Temperatur einer Verbindung um einen Grad zu erhöhen, ist, wie man weiss, gleich der Summe der Wärmemengen, die jeder Bestandtheil besonders absorbirt. Bezeichnet man mit M, M', M'', die Mengen von drei Körpern und mit C, C', C'', entsprechend ihre specifischen Wärmen, ist die Wärmemenge, die $M + M' + M''$ um einen Grad erhöht, $MC + M'C' + M''C''$. Die Wärmemenge, die die Gewichtseinheit der Verbindung um einen Grad erhöht, mit andern Worten, die specifische Wärme der Verbindung ist alsdann $\frac{MC + M'C' + M''C''}{M + M' + M''}$.

Die wasserhaltigen Krystalle haben nun eine Wärmecapacität, die durch die Formel $\frac{MC + M'C'}{M + M'}$ ausgedrückt wird, wenn man mit M und M', C und C' die Massen und die Wärmecapacitäten der wasserfreien Verbindungen und des Wassers bezeichnet, jedoch nur unter der Bedingung, dass man unter C' die specifische Wärme des Eises versteht.

Man muss deshalb annehmen, dass das Wasser in den Krystallen als Eis vorhanden sei.

Um die Menge des in einem Krystall vorhandenen Krystallwassers zu bestimmen, wird derselbe pulverisirt und eine bestimmte Menge des Pulvers abgewogen. Diese wird erwärmt entweder in einem Wasserbad von 100° oder in einem Oelbad von einer Temperatur von 120, 140 oder 200°, je nachdem der Krystall leichter oder schwerer sein Krystallwasser verliert.

Die Wärme lässt man so lange einwirken, bis zwei auf einander folgende Wägungen keine Gewichtsabnahme mehr zeigen. Nennt

man das Gewicht der getrockneten Substanz P', so ist P—P' das Gewicht des Krystallwassers. Durch eine Proportion findet man aus der erhaltenen Zahl das Gewicht des Wassers, welches mit einem Molekül des wasserfreien Körpers verbunden ist. Bezeichnet man das Molekulargewicht des Körpers als Q, so ist:

$$P : P - P' = Q : x, \text{ wo } x = \frac{Q\,(P-P')}{P}$$

Dann hat man weiter x durch das Molekulargewicht des Wassers, d. h. durch 18 zu dividiren, um die Zahl der mit einem Molekül des Körpers verbundenen Wassermoleküle zu erfahren, und kennt alsdann die Formel des Krystalls.

Manche Verbindungen verlieren Wasser, wenn man sie der Wärme aussetzt, und werden dadurch so in ihren Eigenschaften verändert, dass man sie nach ihrer Wiederauflösung in Wasser nicht als die ursprünglichen Körper wieder erkennen kann.

Die in der Kälte krystallisirte Citronensäure hat die Formel $C_6H_8O_7 + aq$. Bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser; erhitzt man sie stärker, so verliert sie ein weiteres Wassermolekül und ihre Formel wird $C_6H_6O_6$.

Die entwässerte Verbindung ist eine neue Säure, die Aconitsäure, die von der Citronensäure durchaus verschieden ist und sich auch nicht durch Wasser wieder in letztere zurück verwandeln lässt.

Das Wasser, durch dessen Austritt eine Veränderung in der Natur der dasselbe verlierenden Körpern bedingt wird, nennt man Constitutionswasser.

Ob dieses fertig gebildet in den Molekülen der Verbindungen vorhanden ist, aus denen es heraustritt, lässt sich nicht entscheiden; wahrscheinlich bildet es sich in dem Augenblicke des Erhitzens aus seinen Bestandtheilen, indem ein Theil des Wasserstoffs mit einem Theil des in diesen Körpern vorhandenen Sauerstoffs zusammentritt. Die Annahme einer derartigen durch die Wärme hervorgerufenen Modification in einem complexen Molekül ist zulässig ohne dass man zur Erklärung der Erscheinung gezwungen wäre, bereits fertig gebildetes Wasser als solches im Molekül der Verbindung vorhanden anzunehmen.

Polymorphismus, Allotropie, Isomerie.

Die Mehrzahl der krystallisirten Körper treten in Krystallformen auf, die sich immer nur aus ein und demselben Krystallsystem ableiten lassen, doch giebt es einige, deren Krystalle unter verschiedenen Bedingungen erhalten, zu einander keine Beziehungen zeigen, da sie verschiedenen Krystallsystemen angehören. Der Schwefel z. B. krystallisirt aus seinen Auflösungen in Formen des rhombischen Systems, während die beim langsamen Abkühlen des geschmolzenen Schwefels sich bildenden Krystalle dem monoklinoedrischen Systeme angehören.

Solche Körper nennt man heteromorphe, insbesondere, je nachdem sie unter zwei oder drei, nicht von einander abzuleitenden Formen erscheinen: dimorphe oder trimorphe, allgemein polymorphe.

Unter Polymorphismus versteht man die Eigenschaft gewisser chemisch gleicher Körper, unter veränderten Bedingungen verschiedene physikalische Eigenschaften zu besitzen.

Aehnlich wie in seinem physikalischen kann ein Körper unter veränderten Bedingungen auch in seinem chemischen Verhalten Verschiedenheiten darbieten.

Der gewöhnliche Phosphor erleidet, wie bereits (pag. 3) erwähnt, durch den Einfluss der Wärme eine vollständige Umwandlung in seinen Eigenschaften, die sich selbst auf sein chemisches Verhalten erstreckt.

Die neu entstandene Modifikation lässt sich durch weitere Wärmewirkung wieder in den gewöhnlichen Phosphor zurückverwandeln.

Dieses Element kann in zwei verschiedenen Zuständen bestehen, bleibt aber immer Phosphor. Diese Erscheinung bezeichnet man als eine Erscheinung der Allotropie.

Unter Allotropie versteht man die Eigenschaft eines und desselben Körpers, unter zwei chemisch verschiedenen Formen auftreten zu können.

Häufig kommt es auch vor, dass zwei ganz verschiedene Körper dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung haben. Diese beiden Körper sind dann isomer.

Ein passendes Beispiel der Isomerie bietet das Aethylformiat (ameisensaure Aethyl) und das Methylacetat (essigsaure Methyl), denen beiden die Formel $C_3H_6O_2$ zukommt.

Obwohl beide Körper dieselbe Zusammensetzung haben, ist es nicht möglich, den einen in den andern umzuwandeln; auch die Produkte, die man erhält, wenn man die Moleküle beider Verbindungen durch dieselben Reagentien zerstört, sind durchaus verschieden.

Die isomeren Körper können unter sich in ihrer Zusammensetzung verschiedene Beziehungen haben; es lassen sich deshalb mehrere Klassen von Isomerien aufstellen. Berthelot unterscheidet deren fünf, hier sind jedoch nur vier derselben beibehalten, weil Berthelot in der fünften unter dem Namen der physikalischen Isomerie die Erscheinungen zusammenfasst, die man im Allgemeinen als Allotropie bezeichnet.

Erste Klasse. Hierhin gehören alle Körper, die bei gleicher Zusammensetzung in den verschiedenen Umsetzungen, die sie erleiden können, durchaus keine Analogie erkennen lassen. Ihre Moleküle haben bald dieselben Formeln, bald wird die Formel der einen Verbindung durch ein Vielfaches der andern ausgedrückt; dies sind die Isomerien nach aequivalenter Zusammensetzung. Als Beispiel erwähnen wir: den Aldehyd und das Aethylenoxyd, deren gemeinschaftliche Formel C_2H_4O ist, das Lactid und die Acrylsäure, die beide die Formel $C_3H_4O_2$ haben, die Milchsäure von der Formel $C_3H_6O_3$, und die Glycose, deren Formel das Doppelte der vorhergehenden, nämlich $C_6H_{12}O_6$ ist.

Zweite Klasse. Diese begreift die Verbindungen, deren einzelne Glieder zwar verschieden sind, die aber doch zu einander in einem solchen Verhältniss stehen, dass durch die Verbindung eine Art Ausgleichung eingetreten ist. Der eine Theil des einen Körpers enthält das mehr, was der andere weniger hat, verglichen mit den den andern isomeren Körper bildenden Bestandtheilen. Dieses sind die metameren Isomerien. Beispiele, die hierher gehören, finden sich häufig; wir haben ein solches in dem ameisensauren Aethyl $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und dem essigsauren Methyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. In dem ameisensauren Aethyl enthält das Säureradikal CHO ein Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff weniger, als das Säureradikal C_2H_3O des essigsauren Methyls. Dagegen enthält das Radikal Methyl CH_3, welches in dem zweiten dieser Körper auftritt, CH_2 weniger, als das Radikal Aethyl C_2H_5, welches im ersten auftritt; schliesslich enthalten doch die beiden Verbindungen die gleiche Anzahl von Atomen von jedem der sie bildenden Elemente.

Dritte Klasse. Diese enthält eine grosse Gruppe von Substanzen von unter sich ähnlichen Eigenschaften und gleicher procentischer Zusammensetzung, die aber in ihrer molekularen Zusammensetzung verschieden sind, indem die Molekulargewichte der einen Vielfache der Molekulargewichte der anderen sind. Dies sind die polymeren Isomerien, wie wir sie z. B. beim Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8 etc. sehen.

Vierte Klasse. Hierhin gehören Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher Formel, die ausserdem im Allgemeinen zwar dasselbe System von Reactionen haben, aber dennoch durch eine gewisse Zahl chemischer und physikalischer Eigenschaften unterschieden sind, die sie stets behalten. Dies sind die eigentlichen Isomerien. Beispiele hierfür sind: der Cresylalkohol und der Benzylalkohol, die beide die Formel C_7H_8O haben, die Toluylsäure und Alphatoluylsäure, deren Formel $C_8H_8O_2$ ist u. s. w.

Classification.

Wie bereits früher (pag. 6) erwähnt, hat man die Elemente zu einer Reihe angeordnet, in der sich die einzelnen Glieder gegen alle vorhergehenden elektropositiv verhalten, während sie gegen die nachfolgenden elektronegativ sind.

Diese Reihe lässt weder Analogien noch Unterschiede in den Eigenschaften der Körper erkennen. Eine nach diesem Prinzip vorgenommene Classification ist daher für die Zwecke des Studiums wenig brauchbar. Die am häufigsten gebrauchte Eintheilung der Elemente ist die in Metalloide und Metalle, doch sind die einer derartigen Eintheilung zu Grunde liegenden unterscheidenden Kennzeichen nicht selten unzureichend.

Am natürlichsten möchten sich wohl die Elemente nach ihrer Atomigkeit verschiedenen Gruppen unterordnen lassen, indem man für die Reihenfolge der einzelnen zu derselben Gruppe gehörigen Körper das Prinzip der elektrischen Spannungsreihe in Anwendung bringt.

So würde beispielsweise die erste Gruppe der Reihe nach folgende Körper in sich schliessen: Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, Silber, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium (und vielleicht Thallium, dessen Stelle noch nicht ganz sicher festgestellt ist).

Die ersten dieser Körper sind elektronegativ, die letzten elektropositiv.

Im vorliegenden Lehrbuch sind die Elemente in Metalloide und Metalle eingetheilt. Unter den Metalloiden finden sich einige Elemente, die man bis jetzt als Metalle betrachtet hat, die aber nach den Untersuchungen von Marignac nicht mehr vom Silicium getrennt werden dürfen. Die weiteren Unterabtheilungen sind im Allgemeinen nach der Atomigkeit der Körper vorgenommen.

Letztere Regel ist nicht bei alle Körpern eingehalten worden, indem einige Elemente nicht nach ihrer absoluten Atomigkeit, sondern nach ihrer am häufigsten vorkommenden Quantivalenz classificirt sind. Dies ist bei allen den Körpern geschehen, deren absolute Atomigkeit sich nur in den allerseltensten Fällen äussert, wie dies z. B. beim Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur der Fall ist, die im Grunde vieratomig sind, obwohl sie fast immer bivalent auftreten, ebenso wie beim Jod, welches sich am häufigsten monovalent zeigt, obwohl es dreiatomig ist.

Die folgende Tabelle zeigt die Unterschiede zwischen den Metallen und den Metalloiden.

Metalloide.	Metalle.
1) Mehrere Metalloide sind gasförmig.	— Es giebt kein gasförmiges Metall.
2) Die Metalloide besitzen meistens den sogen. Metallglanz nicht.	— Die Metalle besitzen den sogen. Metallglanz.
3) Die Metalloide sind schlechte Leiter der Wärme und Elektricität.	— Die Metalle sind gute Leiter der Wärme und Elektricität.
4) Die Metalloide haben ein verhältnissmässig geringes specifisches Gewicht.	— Die Metalle haben ein ziemlich hohes specifisches Gewicht.
5) Die Oxyde der Metalloide bilden bei ihrer Verbindung mit Wasser gewöhnlich Säuren, selten Basen.	— Die Metalle bilden bei ihrer Verbindung mit Wasser Basen, selten Säuren.
6) Die Metalloide sind in den Verbindungen, die sie mit den Metallen bilden, stets elektronegativ.	— Die Metalle sind in den Verbindungen, die sie mit den Metalloiden bilden, stets elektropositiv.

Weitere Eintheilung der Metalloide. Wir theilen die Metalloide in fünf natürliche Gruppen ein, indem wir uns mit geringen Abänderungen der von Dumas vorgeschlagenen Classification bedienen.

Erste Gruppe. Sie enthält die einatomigen Metalloide, das Chlor, Brom, Jod, Fluor und den Wasserstoff.

Zweite Gruppe. Zweiatomige Metalloide: Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.

Dritte Gruppe. Sie enthält nur ein einziges dreiatomiges Metalloid, das Bor.

Vierte Gruppe. Hierhin gehören die vieratomigen Metalloide: Silicium, Zirconium, Titan, Zinn und Thorium.

Fünfte Gruppe. Hierzu gehören die fünfatomigen Metalloide: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Uran, Tantal und Niobium.

II.

Specieller Theil:

Die Elemente und ihre hauptsächlichsten Verbindungen.

Metalloide.

Erste Gruppe: Einatomige Metalloide.

Chlor $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 35.5. Molekulargewicht = 71.

Das Chlor stellt man entweder durch Erwärmen von Mangansuperoxyd (Braunstein), mit Chlorwasserstoffsäure dar, oder auch durch Erwärmen desselben Minerals mit Schwefelsäurehydrat und Natriumchlorid.

1) Die beim Erwärmen der Chlorwasserstoffsäure mit Mangansuperoxyd vor sich gehende Reaction hat zwei Phasen:

Das Mangansuperoxyd löst sich zunächst in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf und es entsteht neben Wasser ein Manganchlorid von der Formel $MnCl_4$;

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd.}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Mangantetrachlorid.}}{MnCl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Durch Einwirkung der Hitze zerfällt die Verbindung $MnCl_4$ in Manganbichlorid und freies Chlor.

$$\underset{\text{Mangantetrachlorid.}}{Mn''Cl_4} = \underset{\text{Manganbichlorid.}}{\left.\begin{matrix}Mn''\\Cl_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$2)\quad MnO_2 + 2\left\{\begin{matrix}(SO_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\begin{matrix}Na \\ Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Mangansuperoxyd. Schwefelsäurehydrat. Natriumchlorid.

$$= \left.\begin{matrix}(SO_2)'' \\ Mn''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}(SO_2)'' \\ Na_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Mangansulfat. Natriumsulfat. Wasser. Chlor.

Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das unter einem Druck von 5 Atmosphären flüssig wird, seine Farbe ist gelblich grün; es besitzt im Gaszustand ein specifisches Gewicht von 2.44, im flüssigen Zustand ein specifisches Gewicht von 1.33. In Folge des hohen specifischen Gewichts des Chlorgases kann man die Luft in einem Gefässe fast vollständig durch Chlor ersetzen, wenn man die Ausströmungsöffnung für letzteres Gas bis auf den Boden des Gefässes einsenkt.

Das Chlor löst sich in etwa einem Drittel seines Volums Wasser auf. Um eine gesättigte Lösung des Gases zu erhalten, bedient man sich einer unter dem Namen des Woulff'schen Apparates bekannten Vorrichtung (Fig. 18), die man überhaupt überall da anwendet,

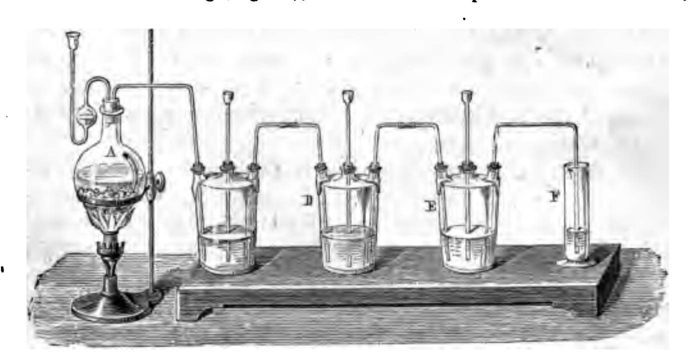


Fig. 18.

wo es sich darum handelt, die Lösung eines beliebigen Gases in einer Flüssigkeit herzustellen. Es besteht aus einer Reihe von Flaschen mit drei Oeffnungen: C, D, E. Jede Flasche enthält drei Röhren. Die erste, die man in der mittleren Oeffnung anbringt, taucht bis beinahe auf den Grund des Gefässes, sie ist oben mit einem Trichter versehen und hat den Zweck, Wasser in das Gefäss zu bringen; zugleich dient sie als Sicherheitsröhre. Wenn sich nämli-

Folge einer Temperaturerniedrigung der Druck in einem der Gefässe vermindert, so würde bei Abwesenheit dieser Röhre die Flüssigkeit des daneben befindlichen Gefässes durch eine der andern Röhren in das Gefäss übersteigen. Die Anwendung einer solchen Röhre macht nun das Eintreten dieses Umstandes unmöglich, indem für den Fall, dass sich das Gas in einem Gefässe verdünnte, durch diese deshalb „Sicherheitsröhre“ genannte Röhre Luft einströmen und das Gleichgewicht des Druckes wieder herstellen würde.

Die beiden andern Röhren werden in den beiden Seitenöffnungen angebracht, die eine taucht bis zum Grund der Flüssigkeit und vermittelt die Zufuhr des zu lösenden Gases, die andere geht nicht weiter als der Kork und leitet das in der ersten Flasche nicht aufgelöste Gas in die folgenden.

Um die schädlichen Wirkungen des Chlors zu vermeiden, lässt man die letzte Röhre in ein Gefäss mit Kalkmilch, F, tauchen, welche den Ueberschuss des Gases absorbirt.

Wird eine Chlorlösung auf 0^0 erkaltet, so entsteht ein krystallinisches Hydrat, das 72 pCt. Wasser und 28 pCt. Chlor enthält, also durch die Formel $Cl_2.10H_2O$ ausgedrückt wird; diese Krystalle zersetzen sich, wenn man sie in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt; das entwickelte Chlorgas ist dann in zu grosser Menge vorhanden, um sich ganz im Wasser aufzulösen, und wird so zu einer Flüssigkeit comprimirt, die in der Röhre als Schicht neben dem mit Chlor gesättigten Wasser erscheint.

Das Chlor verbindet sich unter dem Einfluss des Lichtes direkt mit dem Wasserstoff; lässt man einen Sonnenstrahl, oder ein künstliches, an chemischen Strahlen reiches Licht auf ein Gemenge beider Gase fallen, so geht die Reaction augenblicklich unter heftiger Explosion von sich. Im zerstreuten Tageslicht ist eine grössere Zeit zur Verbindung nöthig. In absoluter Dunkelheit findet gar keine Vereinigung statt, wenn das Chlor nicht vorher von der Sonne beschienen wurde, in welchem Falle die Einwirkung eine augenblickliche ist. Das dem Sonnenlicht ausgesetzte Chlor ist noch in manchen andern Beziehungen von dem gewöhnlichen Chlor verschieden. Bei der Einwirkung des ersteren auf Kaliumhydrat wird mehr Wärme frei, auch bildet es selbst in verdünnten Lösungen der Base noch Kaliumchlorat, was gewöhnliches Chlor nicht thut. Wir müssen daher das bestrahlte Chlor als einen allotropischen Zustand des normalen Chlors ansehen.

Das Chlor geht direkt mit den meisten Metallen Verbindungen

ein; so auch mit dem Quecksilber. Dieser Umstand gestattet das Auffangen des Chlorgases über Quecksilber nicht.

Arsen- und Antimonpulver entzünden sich, wenn man sie in ein mit Chlor gefülltes Gefäss streut; auch Kupfer brennt im Chlorgas, wenn es vor dem Einsenken erhitzt wurde. Phosphor entzündet sich in einer Chloratmosphäre von selbst.

Leitet man Chlor und Wasserdampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr, so wird das Wasser zersetzt, es entsteht freier Sauerstoff und Chlorwasserstoffsäure. Unter dem Einflusse des Lichtes erleidet eine Chlorlösung auch in der Kälte mit der Zeit eine ähnliche Umsetzung.

Bei Gegenwart von Wasser wirkt Chlor als energisches Oxydationsmittel; es bemächtigt sich des Wasserstoffs, indem es dessen Sauerstoff in Freiheit setzt, welcher alsdann im Status nascendi eine hohe Verwandtschaftskraft besitzt.

Es gelingt auf diese Weise leicht, schwefelige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

$$\left.\begin{matrix} SO'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Schwefelige Säure. Chlor. Wasser. Chlorwasserstoffsäure. Schwefelsäure.

Organische Substanzen werden durch die Einwirkung des Chlors eingehend verändert, indem letzteres sich mit dem, in demselben enthalten Wasserstoff verbindet.

Man wendet diese Eigenschaft in der Industrie häufig zum Bleichen von Baumwolle oder Leinenstoffen an.

In der Medizin bedient man sich des Chlors zum Zerstören gesundheitsgefährlicher Miasmen.

Brom $\left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 80. Molekulargewicht = 160.

Zur Darstellung des Broms verfährt man ähnlich, wie bei der Darstellung des Chlors.

Man erhitzt ein Gemenge von Natriumbromid, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure und fängt die Dämpfe in einer abgekühlten Vorlage auf. Da das Brom die Korke heftig angreift, bedient man sich bei seiner Darstellung nur mit Schmergel eingeriebener Glasstöpsel.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von tief rothbrauner Farbe, bei — 7.3° wird es fest und erstarrt dann zu grauen Metallblättchen. Bei + 63° geht es in gelblich braune Dämpfe über, die man auch schon bei gewöhnlicher Temperatur über dem flüssigen Brom lagernd beobachten kann.

Das spec. Gewicht des flüssigen Broms ist 2.97, das des gasförmigen 5.39. Sein Geruch ist höchst reizend und unangenehm, es greift die Respirationsorgane heftig an.

Bei 0° verbindet sich das Brom mit dem Wasser zu einem krystallinischen Hydrat, das bei 15° oder 20° wieder zerfällt.

Das Brom äussert sich in seiner Verwandtschaft zu andern Körpern ähnlich wie das Chlor; doch ist seine Verwandtschaft zum Sauerstoff grösser, als die des Chlors zu letzterem Element, während das Chlor für die meisten übrigen Elemente eine grössere Anziehung hat. Hieraus erklärt sich, dass das Brom in sauerstoffhaltigen Verbindungen an die Stelle vom Chlor tritt, während das Brom in den andern Verbindungen durch Chlor ersetzt wird.

Verbindungen des Chlors mit dem Brom. Von diesen ist nur eine, das wenig untersuchte Chlorbrom bekannt.

Jod $\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 127. Molekulargewicht = 254.

Zur Darstellung des Jods zersetzt man eine Lösung von Natriumjodid durch Einleiten eines Chlorstroms in dieselbe; das hierbei pulverförmig abgeschiedene Jod sammelt man auf einem Filter.

Auch durch Behandeln von Natriumjodid mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erhält man Jod durch eine Reaction, die der bei der Darstellung des Chlors und Broms eintretenden analog ist.

Das Jod ist ein fester Körper und krystallisirt in graublauen metallglänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Seine Dämpfe haben eine schöne violette Farbe. Der Geruch des Jods ist dem des Chlors ähnlich, doch bei weitem schwächer und erträglicher.

Reines Wasser löst $\frac{1}{7000}$ seines Gewichts Jod auf; doch kann man bedeutend grössere Quantitäten auflösen, wenn man dem Wasser ein metallisches Jodid oder Jodwasserstoffsäure zusetzt.

Das spec. Gewicht des Jods ist 4.95, seine Dampfdichte 8.716; es hinterlässt auf Papier oder der Haut einen nicht lange andauernden braunen Flecken.

Die geringsten Quantitäten freien Jods färben eine Auflösung von Stärkekleister intensiv blau. Die Flüssigkeit entfärbt sich in der Hitze und nimmt beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an.

In den Laboratorien bedient man sich dieser Eigenschaft zur Nachweisung des Jods in Flüssigkeiten, in welchen man geringe Mengen dieses Elementes vermuthet.

Die Affinitäten des Jods sind ähnlicher Natur, wie die des Broms und Chlors, doch ist seine Verwandtschaft zum Sauerstoff grösser, zu allen übrigen Elementen geringer, als die der beiden letztgenannten.

In Folge davon wird das Jod durch Chlor oder Brom aus allen seinen nicht sauerstoffhaltigen Verbindungen ausgetrieben, während es umgekehrt Chlor oder Brom in deren Verbindungen mit Sauerstoff ersetzt.

Das Jod ist ein heftiges Gift, doch findet es in der Medizin als schätzbares Heilmittel bei Kropf, Skropheln und tertiärer Syphilis Anwendung; auch gegen Lungenschwindsucht soll es mit Erfolg angewandt worden sein (Piorry.)

Das Jod findet sich in der Natur häufig vor. Es erscheint als Mineral neben Chlor und Brom in Verbindung mit Silber. Ferner ist es ein Bestandtheil des Meerwassers und mancher Salzquellen, und lässt sich auch in sehr geringer Menge in vielen Süsswasser- und selbst Landpflanzen nachweisen. Auch in vielen Seethieren (Meerschwämmen, Häringen) ist es aufgefunden worden.

Das Hauptmaterial zur Darstellung des Jods sind die im Meerwasser wachsenden Algen.

Diese werden verascht und aus der jodhaltigen Asche (Kelp in Schottland, Varek in der Normandie genannt) das Jod abgeschieden.

Verbindungen des Jods mit dem Chlor und Brom.

Jodchloride. Es sind zwei Jodchloride bekannt, ein Protochlorid JCl, und ein Perchlorid JCl_3; man erhält beide durch direkte Einwirkung von Chlor auf Jod, und zwar entsteht bei einem Ueberschuss von Chlor das Perchlorid, während ein Ueberschuss von Jod die Bildung des Protochlorids bedingt. Das Jodprotochlorid ist flüssig, das Perchlorid fest. Beide verwandeln sich mit viel Wasser und Ueberschuss von Chlor in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure.

Bromide des Jod's. Durch directe Verbindung des Broms mit dem Jod erhält man, je nach den angewandten Mengen beider Körper, entweder ein festes Protobromid oder ein flüssiges Perbromid.

Fluor $\left.\begin{matrix}Fl\\Fl\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 19. Molekulargewicht = 38.

Das Fluor findet sich in den Fluoriden und in der Fluorwasserstoffsäure. Die Leichtigkeit, mit welcher es alle Körper angreift, hat bis jetzt seine Darstellung im freien Zustande verhindert.

Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 1. Molekulargewicht = 2.

Der Wasserstoff findet sich mit Sauerstoff verbunden im Wasser. Man kann ihn daraus im freien Zustande erhalten, indem man Wasserdampf durch ein mit Eisenfeilspähnen angefülltes und zur Rothgluht erhitztes Porzellanrohr streichen lässt.

$$\underset{\text{Eisen.}}{3Fe} + \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{Magnetisches Eisenoxyd.}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

Bequemer jedoch erhält man den Wasserstoff in der Kälte, indem man ihn aus Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure durch ein Metall, wie z. B. Eisen oder Zink, austreibt.

$$\underset{\text{Zink.}}{Zn''} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2} = \underset{\text{Zinksulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Zn''\end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Diese Operation führt man in einer doppelhalsigen Flasche (Fig. 19) aus. In die eine Oeffnung führt eine Röhre, welche bis zum Boden des Gefässes reicht und die Zufuhr von Säuren gestattet, in der andern ist ein Rohr angebracht, welches nur bis zum unteren Ende des Korkes geht und den Zweck hat, das entwickelte Gas abzuführen. Man muss bei dieser Operation eine sehr verdünnte Säure anwenden, damit das gebildete Zinksulfat sich lösen kann. Wenn dies nicht der Fall ist, würde sich letzteres Salz auf dem Metall absetzen, die

weitere Einwirkung der Säure verhindern und somit auch die Gasentwickelung unterbrechen.

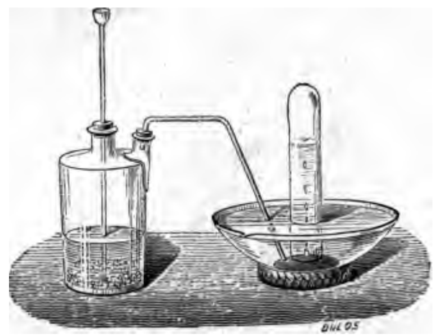


Fig. 19.

Auch durch Zersetzung des Wassers durch Kalium oder Natrium erhält man Wasserstoff. Man wickelt ein Stück von einem dieser Metalle in Papier und füllt es unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke ein, an deren oberem Ende sich ein wenig Wasser befindet. Das Metall steigt in Folge seines geringen specifischen Gewichtes in der Glocke auf, zersetzt sich oben in Berührung mit dem Wasser und man beobachtet, wie das Metall allmälig verschwindet und das Quecksilber in der Glocke herabsteigt, die sich statt dessen mit Wasserstoffgas füllt.

Die hierbei vorgehende Reaction ist folgende:

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Wasser. Kalium. Kaliumhydrat. Wasserstoff.

Dieses Verfahren ist wegen der allzuheftigen Reaction nicht brauchbar, wenn man eines regelmässigen Wasserstoffstromes bedarf. Doch kann man die Einwirkung mässigen, wenn man statt des reinen Metalls Natrium- oder Kalium-Amalgam anwendet. Der Apparat, welchen man hierzu gebraucht, ist dem ähnlich, welchen man bei der Entwickelung des Wasserstoffs aus Zink und Schwefelsäure benutzt.

In chemisch reinem Zustande endlich erhält man den Wasserstoff mit Hülfe des elektrischen Stromes, wozu man den Apparat (Fig. 20) benutzt.

Er besteht aus einer Glasflasche, in welcher sich am unteren Ende ein Loch befindet. In dieses kittet man einen Platindraht a ein, den man mit einer Lage von Zinkamalgam bedeckt. Dann füllt

man die Flasche mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser bis zur Höhe S des Halses an.

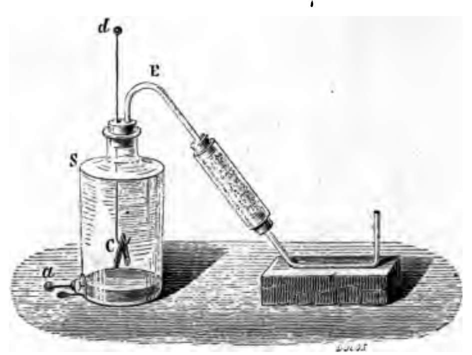


Fig. 20.

Der Hals wird durch einen Kolk geschlossen, durch welchen man einen Platindraht d und ein Entbindungsrohr E steckt. An diesem letzteren bringt man ein weiteres mit Calciumchlorid gefülltes Rohr an, welch' letzterer Stoff, da er die Feuchtigkeit begierig zurückhält, als Trockenmittel für das Gas dient.

Der Platindraht d taucht in die Flüssigkeit und endigt mit einer Krümmung C, in welche man ein Blatt desselben Metalles bringt. Man braucht alsdann nur den Draht d mit dem negativen Pole einer aus zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie, den Draht a mit dem positiven Pole derselben zu verbinden, um in C eine Entwickelung von reinem Wasserstoff zu erhalten, während der sich gleichzeitig entwickelnde Sauerstoff mit dem Zink des Amalgams in Verbindung tritt.

In den Laboratorien stellt man sich den Wasserstoff gewöhnlich aus Zink und Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure dar. Im Folgenden soll ein Apparat beschrieben werden, der als constanter Wasserstoffapparat das Gas jederzeit zur Verfügung stellt.

Dieser Apparat (Fig. 21) besteht aus zwei Haupttheilen. Der eine Theil ist ein in der Mitte eingeschnürtes Gefäss, dessen eine, untere Abtheilung durch einen Glasstöpsel verschlossen ist, während bei der anderen eine Seitenöffnung für Kork mit Glasrohr und Glashahn und eine Oeffnung in der Mitte vorgesehen ist, welche die Verbindung mit dem anderen Theil des Apparats vermittelt, der auf

diesem unteren Theil aufgesetzt wird. Dies ist ein oben offenes, birnförmiges Gefäss, das sich unten in eine Röhre verlängert, welche bis nahe zum Boden des Apparates hinabreicht. Diese Röhre wird an der Stelle, wo sie die obere Oeffnung des unteren Gefässes berührt, durch Einschleifen mit diesem luftdicht verbunden und hat einen Durchmesser, der wenig geringer ist als der der Einschnürung.



Fig. 21.

In diesen Apparat füllt man zum Gebrauch durch die Seitenöffnung des mittleren Gefässes Zinkstücke ein, welche die durch die Einschürung gehende Röhre, sowie ein an dieser angebrachtes kreisförmig ausgeschnittenes Lederstück am Herunterfallen in das untere Gefäss verhindern. Dann verschliesst man die Seitenöffnung durch einen Kork mit Röhre und Glashahn, welchen letzteren man offen lässt, und giesst durch das obere Gefäss so viel verdünnte Säure in den Apparat, als nöthig ist, um die untere Abtheilung ganz und die mittlere etwa halb zu füllen.

Sowie die Säure im mittleren Gefäss mit dem Zink in Berührung kommt, entwickelt sich Wasserstoff. Dieser vertreibt die Luft, welche

durch den offenen Glashahn entweicht. Hat man sich überzeugt, dass alle Luft aus dem Gefässe ausgetrieben ist, so schliesst man den Glashahn, das sich entwickelnde Gas findet keinen Ausweg und drückt auf die Flüssigkeit, die in die obere Kugel zurücksteigt, und somit, ausser Berührung mit dem Zink gekommen, keine weitere Gasentwickelung hervorbringt.

Beim Oeffnen des Hahnes entweicht Wasserstoffgas; durch den sich ausgleichenden Druck kommt die Säure wieder mit dem Zink zusammen und es entwickelt sich von neuem Gas.

Dieser Apparat stellt jederzeit Wasserstoff auch in grösserer Menge zur Verfügung und ist sehr bequem, da die im unteren Gefäss angebrachte, mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehene Oeffnung der unbrauchbar gewordenen Flüssigkeit nach Bedürfniss jederzeit einen Abfluss gestattet, während das gelöste Zink durch die Seitenöffnung des mittleren Gefässes ohne Schwierigkeit ersetzt werden kann.

Der Wasserstoff ist ein Gas, welches sich durch keinen Druck oder keine Temperaturerniedrigung zu einer Flüssigkeit condensiren lässt. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos und besitzt ein specifisches Gewicht von 0.0692, wenn die Dichtigkeit der Luft = 1.000 gesetzt wird. 1 Liter Wasserstoff bei 0^0 und $760^{m.m.}$ Barometerstand gewogen, besitzt ein Gewicht von 0.0896 Grammen. 1000 Vol. Wasser absorbiren bei allen Temperaturen zwischen 0^0 und 20^0 19 Vol. Wasserstoff. Das Gas unterhält die Verbrennung nicht, ist aber selbst sehr brennbar. Werden kalte Gegenstände in die Nähe der Flamme gebracht, so schlägt sich auf diesen das durch die Verbrennung gebildete Wasser nieder. Bringt man über die Wasserstoffflamme einen an beiden Seiten offenen Glascylinder, so wird ein Ton hörbar, den man nach Belieben durch grösseres oder geringeres Einsenken der Röhre verstärken oder schwächen kann (die sogen. chemische Harmonika). Dieser Ton verdankt seine Entstehung einer Reihe von Vibrationen, die in dem Cylinder in Folge der Bildung und plötzlichen Condensation des Wasserdampfes hervorgebracht werden. Der Wasserstoff entzündet sich gewöhnlich nur in Berührung mit brennenden Körpern; doch besitzt fein zertheiltes Platin, sogenannter Platinschwamm, die Eigenschaft, die Entzündung des Wasserstoffs durch blosse Berührung hervorzurufen. Auf dieser Eigenschaft des Platins beruht das sogenannte Döbereiner'sche Feuerzeug, in welchem aus Zink und Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas gegen Platinschwamm strömt und sich bei Berührung mit diesem entzündet.

Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft verbrennt mit lebhafter Explosion, die am stärksten ist, wenn 2 Vol. Wasserstoff und 5 Vol. Luft gemengt sind. Es folgt hieraus, dass man beim Anzünden des Wasserstoffs stets mit Vorsicht verfahren muss, und dies, um Gefahren zu vermeiden, nie eher thun darf, als bis man sich überzeugt hat, dass alle Luft aus den Apparaten ausgetrieben ist. Mit ungleich grösserer Heftigkeit explodirt ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff. Eine derartige Mischung nennt man Knallgas.

Die Flamme des Wasserstoffgases hat keine starke Leuchtkraft, wohl aber eine grosse Hitze.

Lässt man aus zwei getrennten Gasometern, von denen der eine mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff gefüllt ist, beide Gase in gehörigen Verhältnissen in einer Spitze zusammentreten und entzündet das Gemenge, so erhält man eine Flamme, die eine Temperatur von etwa 2500⁰ hat. Mit dieser kann man Platin schmelzen und die Kanten von Thonpfeifenstielen abrunden. (Knallgasgebläse.) Leitet man die Flamme des Knallgasgebläses auf Kalkcylinder, so werden dieselben weissglühend und verbreiten ein im höchsten Grade intensives Licht, welches man unter dem Namen des Drummondschen Kalklichtes zur Erhellung grösserer Strecken, besonders auf Leuchtthürmen angewandt hat.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ stellt man durch gelindes Erwärmen von Natriumchlorid (Kochsalz) mit Schwefelsäure dar.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Natriumchlorid. Schwefelsäure. Natriumsulfat. Chlorwasserstoffsäure.

Wasserstoff und Chlor vereinigen sich bei dem Einflusse direkter Sonnenstrahlen augenblicklich; im zerstreuten Licht erst nach Verlauf von etwa 24 Stunden zu Chlorwasserstoffsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure ist gasförmig, unter hohem Druck jedoch kann sie zu einer Flüssigkeit verdichtet werden; das spec. Gewicht der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure ist gleich der halben Summe der spec. Gewichte ihrer Elemente. Sie ist farblos und besitzt einen stechenden Geruch.

In Wasser ist die Säure sehr löslich, bei 0⁰ löst ein Vol. Wasser 500 Vol. salzsaures Gas auf. Die gesättigte wässrige Lösung stellt eine sehr saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar; beim Erhitzen entwickelt sich ein Theil des Chlorwasserstoffs gasförmig, ein anderer aber bleibt mit dem Wasser verbunden und lässt sich mit diesem überdestilliren.

In Folge der grossen Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser muss das Gas über Quecksilber aufgesammelt werden.

Eine Chlorwasserstoffsäurelösung zersetzt sich in Berührung mit Luft nicht.

In der Rothglühhitze wird der Chlorwasserstoff durch Sauerstoff zerlegt, es bildet sich Wasser und freies Chlor; es muss jedoch ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff angewandt werden, wenn der Versuch gelingen soll, da das Chlor im entgegengesetzten Falle das gebildete Wasser zurück zersetzen würde.

Das Salzsäuregas greift das Quecksilber nicht an, dagegen wirkt es auf Kalium, Natrium, Eisen, Zink etc. heftig ein, es bilden sich dabei, unter Freiwerden von Wasserstoff, die Chloride dieser Metalle.

Jod und Brom sind auf Chlorwasserstoff ohne Einwirkung.

Die Basen und basischen Oxyde setzen sich mit Chlorwasserstoff zu Metallchloriden und Wasser um.

1) $$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorwasserstoff. Kalium-hydrat. Kaliumchlorid. Wasser.

2) $$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorwasserstoff. Natrium-oxyd. Natriumchlorid. Wasser.

In der Lösung irgend eines Silbersalzes erzeugt die Chlorwasserstoffsäure einen weissen, in Wasser völlig unlöslichen Niederschlag von Silberchlorid.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorwasserstoff. Silbernitrat. Salpetersäure. Silberchlorid.

Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs lässt sich auf analytischem und synthetischem Wege ermitteln.

1) Analytische Methode. Man sammelt ein bekanntes Volum völlig trocknen Chlorwasserstoffgases über Quecksilber in einer kleinen gebogenen Röhre (Fig. 22) auf, bringt in den oberen, gekrümmten

Theil der Röhre ein Stückchen Natrium und erhitzt gelinde. Das Metall bemächtigt sich des Chlors der Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Natriumchlorid und hinterlässt reinen Wasserstoff. Misst man das gebildete Wasserstoffgas, so findet man, dass es gerade die Hälfte des Volums des angewandten Chlorwasserstoffgases beträgt.



Eig. 22.

Wenn man von der Dichtigkeit des Chlorwasserstoffgases 1.2474
die halbe Dichtigkeit des Wasserstoffgases 0.0345
abzieht, so bleibt . . . . 1.2129.

1.2129 ist nahezu die Hälfte des spec. Gewichts des Chlors.

1 Volum Chlorwasserstoffgas enthält somit ½ Volum Chlor und ½ Volum Wasserstoff ohne Verdichtung verbunden.

2) Synthetische Methode. Man mischt bekannte Volume Chlor und Wasserstoffgas mit einander, und zwar so viel von letzterem, dass es im Ueberschuss vorhanden ist. Dieses Gasgemenge überlässt man 24 Stunden sich selbst und absorbirt nach dieser Zeit die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch Kaliumhydrat. Das zurückbleibende Gas ist reiner Wasserstoff und wird gemessen. Zieht man die zurückgebliebene Menge Wasserstoffgas von der Gesammtmenge des angewandten Wasserstoffgases ab, so erhält man die Menge Wasserstoff, welche mit dem Chlor in Verbindung getreten ist. Der Versuch ergiebt, dass 1 Vol. Chlor genau 1 Vol. Wasserstoff bedarf, um vollständig in Chlorwasserstoff übergeführt zu werden, und da bei der Vereinigung dieser beiden Gase keine Volumverminderung zu beobachten ist, so schliesst man, dass bei der Vereinigung von 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlorwasserstoff gebildet werden.

Die Kenntniss der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffgases dem Volum nach, gestattet uns ohne Schwierigkeiten auf die Zusammensetzung desselben Gases dem Gewicht nach überzugehen, denn wenn man berücksichtigt, dass die Gewichte gleicher Volume Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoffgas den spec. Gewichten dieser Gase proportional sind, so ergeben sich folgende einfache Gleichungen:

$$1.2474 : 1.2129 = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{1.2129 \times 100}{1.2474} = 97.24$$

$$\text{und } 1.2474 : 0.0345 = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{0.0345 \times 100}{1.2474} = 2.76$$

wonach sich somit die procentische Zusammensetzung des Chlorwasserstoffgases ergiebt zu:

Chlor	97.24
Wasserstoff	2.76
	100.00

Die Chlorwasserstoffsäure findet vielfache Anwendung in der Industrie; in der Medicin wird sie in verdünnter Lösung nicht selten bei Blutzersetzungskrankheiten und gastrischen Störungen angewandt.

Bromwasserstoffsäure HBr. Die Bromwasserstoffsäure kann nicht, wie die Chlorwasserstoffsäure, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Bromide dargestellt werden, weil sie durch Schwefelsäure eine theilweise Zersetzung erleidet.

Sie entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphortribromid.

$$\underset{\text{Phosphortribromid.}}{PBr_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{phosphorige Säure.}}{\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\Big\}\right)}$$

Gewöhnlich stellt man den Versuch in der Art an, dass die Bildung und weitere Zersetzung des Phosphortribromids durch Wasser gleichzeitig stattfindet. Zu dem Zwecke lässt man tropfenweise Brom in ein Gefäss fliessen, welches amorphen Phosphor und Wasser enthält.

Auch durch direkte Einwirkung von Brom auf Wasserstoff erhält man Bromwasserstoffsäure, wenn man ein Gemenge von Wasserstoff und Bromdampf zur Rothgluth erhitzt; doch ist selbst unter diesen Bedingungen die Vereinigung beider Elemente nie vollständig.

Die Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind denen der Chlorwasserstoffsäure sehr ähnlich; doch zersetzt sich die Bromwasserstoff-

säure theilweise an der Luft, unter Abscheidung von Brom, was bei der Chlorwasserstoffsäure nicht der Fall ist. Chlor und Bromwasserstoffsäure bilden unter Abscheidung von Brom Chlorwasserstoffsäure.

Jodwasserstoffsäure HJ. Man stellt diese Säure durch Zersetzung von Phosphortrijodid mittelst Wasser dar. Um die Bildung und nachherige Zersetzung des Phosphortrijodids in einer Operation zu bewerkstelligen, erhitzt man in einem passenden Gefäss ein Gemenge von Jod, Phosphor und etwas Wasser.

Eine Lösung von Jodwasserstoffsäure kann man sich auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser vertheiltes Jod bereiten.

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + 2\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big) = 4\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}$$

Schwefelwasserstoff. Jod. Jodwasserstoff. Schwefel.

Dagegen lässt sich diese Verbindung nicht durch direkte Synthese darstellen, da Jod und Wasserstoff unter keinen Verhältnissen auf einander einwirken.

Von der Chlor- und Bromwasserstoffsäure unterscheidet sich die Jodwasserstoffsäure durch nachstehende Eigenschaften:

1) An der Luft erleidet die Jodwasserstoffsäure eine immer weiter gehende Zersetzung, es bildet sich Wasser unter Abscheidung von Jod.

$$4\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 2\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big)$$

Jodwasserstoff. Sauerstoff. Wasser. Jod.

Bei Beginn dieser Umsetzung bleibt das ausgeschiedene Jod in der Säure gelöst, der Gehalt an Jodwasserstoff in der Flüssigkeit nimmt aber beständig ab, während die Ausscheidung von Jod immer mehr zunimmt, und zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem das Jod sich in voluminösen Krystallen aus der Lösung absetzt.

2) Die Jodwasserstoffsäure wird durch Chlor und Brom, in beiden Fällen unter Abscheidung von Jod, zersetzt.

$$2\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}J\\J\end{matrix}\Big\}$$

Jodwasserstoff. Brom. Bromwasserstoff. Jod.

Lässt man dagegen eine Lösung von Jodwasserstoffsäure auf Silberbromid oder Silberchlorid wirken, so bilden sich Brom- oder Chlorwasserstoffsäure und Silberjodid.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Silberchlorid. Jodwasserstoff. Silberjodid. Chlorwasserstoff.

3) Die Jodwasserstoffsäure setzt sich mit Quecksilber zu Quecksilberjodid und Wasserstoff um.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) + Hg'' = \left.\begin{matrix}Hg''\\J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Jodwasserstoff. Quecksilber. Quecksilberjodid. Wasserstoff.

Diese Eigenschaft einerseits, sowie die grosse Löslichkeit der Jodwasserstoffsäure im Wasser andererseits, gestattet nicht, das Gas über Quecksilber oder Wasser aufzusammeln. Um gasförmige Jodwasserstoffsäure zu erhalten, muss man die damit zu füllenden Gefässe ähnlich, wie wir dies schon beim Chlor (pag. 101) erwähnten, durch Verdrängung anfüllen, was bei dem hohen spec. Gewicht des Jodwasserstoffgases ohne Schwierigkeit gelingt.

Da man das Jodwasserstoffgas nicht über Quecksilber aufsammeln kann, so ist seine Analyse nicht gut anzustellen; man weiss aber, dass nach Abzug der Hälfte des spec. Gewichts des Wasserstoffs von dem spec. Gewichte der Jodwasserstoffsäure eine Zahl bleibt, die der Zahl sehr nahe kommt, welche die halbe Dichtigkeit des Joddampfes ausdrückt; ausserdem sind die Reactionen dieser Säure denen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure im Allgemeinen ähnlich, so dass man zu der Annahme berechtigt ist, dass auch in der Jodwasserstoffsäure $1/2$ Vol. Wasserstoff mit $1/2$ Vol. Joddampf ohne Condensation zu 1 Vol. der Verbindung vereinigt sei.

Fluorwasserstoffsäure oder **Flusssäure** HFl. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Calciumfluorid.

$$\left.\begin{matrix}Ca''\\Fl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}\right)$$

Calciumfluorid. Schwefelsäure. Calciumsulfat. Fluorwasserstoffsäure.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid kann man ihr das beigemengte Wasser entziehen und erhält dann die Fluorwasserstoffsäure, wie die vorher erwähnten, im Gaszustande. Die Fluorwasserstoffsäure ist viel beständiger als die Chlorwasserstoffsäure. Sie greift das Glas an, eine Eigenschaft, die man benutzt, um Skalen, Buchstaben oder Muster in Glas einzuätzen. Durch ihre Einwirkung auf Silberoxyd entsteht ein lösliches Silberfluorid.

Die Fluorwasserstoffsäure ist ein heftiges Gift; wenige Tropfen davon auf die Haut gebracht, bringen auf derselben eine schlechtheilende, von Fieber begleitete Brandwunde hervor.

Diese Eigenschaften unterscheiden die Flusssäure von den drei vorher erwähnten Wasserstoffsäuren, denen sie in ihren übrigen Kennzeichen sehr nahe kommt, und zwar ist diese Analogie hinreichend, um der Säure die Formel $\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}$ zu geben, obwohl sich eine genaue Analyse derselben nicht anstellen lässt, da das Fluor im freien Zustande unbekannt ist, und die Leichtigkeit, mit welcher die Säure Glas angreift, eine Dampfdichtebestimmung und damit auch die Feststellung ihres Molekulargewichts unmöglich macht.

Allgemeine Bemerkungen über die einatomigen Metalloide.

Im Allgemeinen lässt sich in Bezug auf die Verbindungen, die diese Körper eingehen können, wenig sagen. Da sie eine Sättigungscapacität von 1 haben, können sie sich nur mit einem einzigen Atom eines anderen einwerthigen Körpers verbinden. Die Zahl solcher Verbindungen ist also nicht gross.

Von dieser Regel macht das Jodperchlorid JCl_3 eine Ausnahme. Nach Kekulé kann man es aus der Vereinigung eines Moleküls Chlor mit einem Molekül Jodprotochlorid $\left.\begin{matrix}J\\Cl\end{matrix}\right\}$ entstanden denken. Nach dieser Annahme würde das Chlor mit dem Protochlorid in ähnlicher Weise vereinigt sein, wie das Krystallwasser in verschiedenen wasserhaltigen Krystallen. Das Jodperchlorid müsste dann

$$\left.\begin{matrix}J\\Cl\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

geschrieben werden.

Die Existenz des Körpers $J'''\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$, der dadurch entsteht, dass die drei Chloratome dieses Chlorides durch dreimal das Radikal Oxacetyl ersetzt worden sind, berechtigt zu der Annahme, dass das Jod dreiatomig ist, obwohl es fast immer einwerthig auftritt.

Zweite Gruppe: Zweiatomige Metalloide.

Sauerstoff $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 16. Molekulargewicht = 32.

Der Sauerstoff lässt sich nach folgenden Methoden darstellen:

1) Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, welches sich in Sauerstoff und in Quecksilber spaltet.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd.}}{2HgO} = \underset{\text{Quecksilber.}}{2Hg} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Die Flamme einer Alkohollampe reicht für diese Operation aus, die man bequem in einem kleinen geschlossenen Röhrchen ausführen kann. (Fig. 23.)

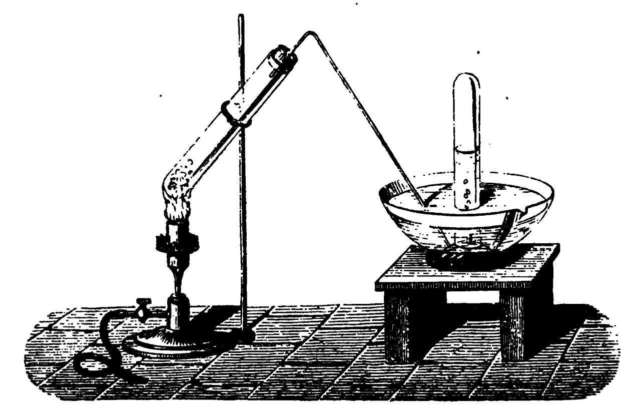


Fig. 23.

2) Durch Erhitzen von Manganhyperoxyd in einer Eisen- oder Steingutretorte bis zur Rothgluth; dieses Oxyd verliert alsdann ein Drittel seines Sauerstoffs.

$$\underset{\text{Manganhyperoxyd.}}{3MnO_2} = \underset{\text{braunes Manganoxyd.}}{Mn_3O_4} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Da das Manganhyperoxyd stets ein wenig Mangancarbonat enthält, so ist der auf diese Weise erhaltene Sauerstoff mit Kohlensäureanhydrid verunreinigt; um ihn von diesem zu befreien, lässt man ihn, bevor man ihn auffängt, durch eine mit Kaliumhydrat angefüllte Woulff'sche Flasche strömen (Fig. 24.)

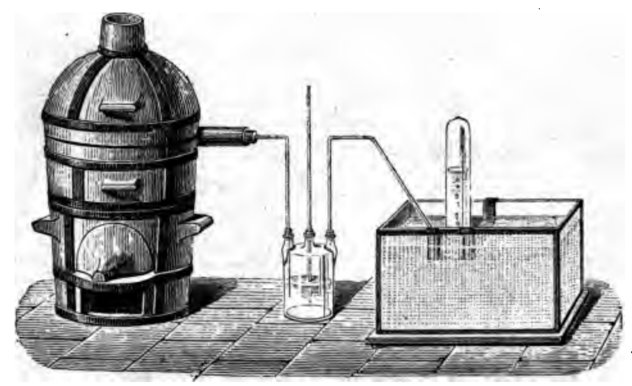


Fig. 24.

3) In einem kleinen Kolben erhitzt man mässig ein Gemenge von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure (Fig. 25); es bildet sich Mangansulfat und Wasser, indem die Hälfte des im Manganhyperoxyd enthaltenen Sauerstoffs frei wird.

$$2MnO_2 + 2\left(\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big)$$

Manganhyperoxyd. Schwefelsäure.

$$= 2\left(\begin{matrix} SO_2'' \\ Mn'' \end{matrix}\right\} O_2 \Big) + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \Big) + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}$$

Mangansulfat. Wasser. Sauerstoff.

Da sich bei Gegenwart von Schwefelsäure aus dem Mangancarbonat schon in der Kälte Kohlensäureanhydrid entwickelt, reicht es hin, das Gemenge einige Zeit vor dem Erhitzen sich selbst zu überlassen, um fast vollständig reinen Sauerstoff zu erhalten.

4) Man erhitzt Kaliumchlorat: es wird Sauerstoff frei und Kaliumchlorid bleibt zurück.

$$2\left(\begin{matrix} ClO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O \Big) = 2\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} \Big) + 3\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \Big)$$

Kaliumchlorat. Kaliumchlorid. Sauerstoff.

Diese Reaction wird sehr begünstigt, wenn man dem Kaliumchlorat eine kleine Menge Kupferoxyd, Eisensesquioxyd oder Manganbioxyd beimengt. Diese Oxyde wirken als Contactsubstanzen, ohne an der Reaction Theil zu nehmen.

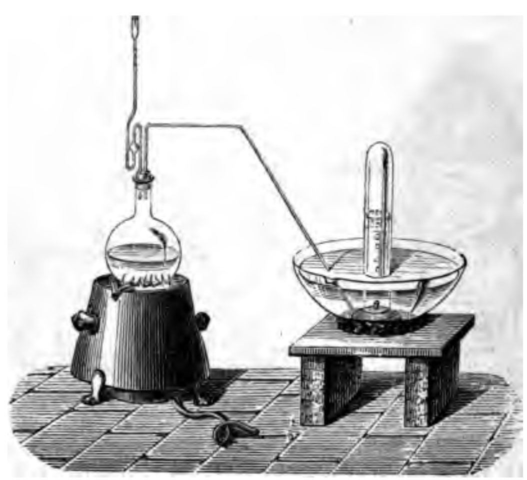


Fig. 25.

5) Man erhitzt Kaliumbichromat bei gelinder Wärme mit Schwefelsäure; es entwickelt sich Sauerstoff, während zugleich Chromsulfat, Kaliumsulfat und Wasser entsteht.

$$2\left(\begin{matrix}CrO_2''\\CrO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_3\Bigg) + 8\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\Bigg)$$

Kaliumbichromat. Schwefelsäure.

$$= 2\left[\begin{matrix}(Cr_2)^{vi}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6\Bigg] + 2\left(\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\Bigg) + 8\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Bigg) + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Bigg)$$

Maximumchromsulfat. Kaliumsulfat. Wasser. Sauerstoff.

6) Man erhitzt Baryt in einem Luftstrom bis zur dunklen Rothgluth; er absorbirt alsdann Sauerstoff, indem er in Bariumsuperoxyd übergeht.

$$2BaO + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2BaO_2$$

Baryt. Sauerstoff. Bariumsuperoxyd.

Dann unterbricht man den Luftstrom und erhöht die Temperatur zur hellen Rothgluth. Das Bariumsuperoxyd zerfällt alsdann wieder in Sauerstoff und Baryt.

$$2BaO_2 = 2BaO + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Bariumsuperoxyd. Baryt. Sauerstoff.

Man kann mit derselben Menge Baryt der Luft eine beträchtliche Menge Sauerstoff entziehen, doch hört dieses Oxyd nach einer gewissen Zeit auf, brauchbar zu sein, da es sich auf seiner Oberfläche verglast.

7) Man zersetzt Wasser durch den elektrischen Strom. Um das Wasser für die Elektricität besser leitend zu machen, säuert man dasselbe mit ein wenig Schwefelsäure an. Die Elektroden müssen aus Platin sein, da sie sich sonst oxydiren würden, ohne dass sich der Sauerstoff entwickelte; man fängt den Sauerstoff am positiven Pole auf.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Wasserstoff. Sauerstoff.

8) Man kann Sauerstoff auch in der Weise darstellen, dass man Wasserstoffsuperoxyd durch Körper zersetzt, die eine katalytische Wirkung auf dasselbe ausüben, wie z. B. fein zertheiltes Silber; es entwickelt sich Sauerstoff, während Wasser zurückbleibt.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Wasserstoffsuperoxyd. Wasser. Sauerstoff.

Will man den Sauerstoff im Status nascendi auf andere Substanzen einwirken lassen, so bedient man sich mit Vorliebe der Methode mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Braunstein. Will man dagegen das Gas aufsammeln, so zieht man die Darstellungsweise mit Kaliumchlorat vor.

Der Sauerstoff ist bei allen Temperaturen und jedem Druck gasförmig und besitzt ein specifisches Gewicht von 1.10563, wenn man die Dichtigkeit der Luft als Einheit annimmt. Ein Liter atmosphärischer Luft wiegt bei 0^0 unter dem Druck einer 760^{mm} hohen Quecksilbersäule 1.2932 Gramme; ein Liter Sauerstoff wiegt unter denselben Umständen 1.4298 Gramme.

In Wasser ist der Sauerstoff nur in geringem Grade löslich, indem das Wasser bei 4^0 etwa 0.0037 seines Volums Sauerstoff auf-

nimmt; es ist ein geschmack-, geruch- und farbloses Gas und der Träger der Verbrennung. Bringt man ein noch eben glimmendes Holzspähnchen oder eine Kerze, an welcher sich nur noch wenige glühende Punkte zeigen, in eine Sauerstoffatmosphäre, so entzünden sich diese Körper von neuem und verbrennen unter lebhafter Feuererscheinung. (Diese Eigenschaft ist für den Sauerstoff charakteristisch und wird zu dessen Erkennung angewandt, wenn wir auch später einem anderen Gase, dem Stickstoffoxydul, begegnen werden, welches diese Eigenschaft gleichfalls besitzt.)

Auch Phosphor und Schwefel verbrennen im Sauerstoff mit lebhaftem Glanze, selbst Eisen. Ein spiralförmig gewundener Eisenstreifen, z. B. eine Uhrfeder, an deren unterem Ende sich ein Stückchen brennender Zündschwamm befindet, entzündet sich beim Eintauchen in Sauerstoffgas und die hierbei frei werdende Hitze ist so beträchtlich, dass das entstandene Eisenoxyd nicht selten in den Boden des Glasgefässes einschmilzt, in welchem der Versuch angestellt wurde, selbst dann, wenn man auf denselben eine mehrere Centimeter hohe Schicht Wasser gegossen hatte.

Wie bereits bemerkt, verbindet sich der Sauerstoff unter Explosion mit dem Wasserstoff, wenn man ein Gemenge beider Gase entzündet oder mit Platinschwamm in Berührung bringt, auch mit dem Kohlenstoff verbindet sich der Sauerstoff sehr leicht.

Von den Metallen sind es das Caesium, Rubidium, Kalium, Natrium und Lithium, die die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff äussern.

Die atmosphärische Luft besteht zu $\frac{1}{5}$ aus Sauerstoff, letzterer ist das einzige Gas, welches die Respiration unterhält; jedoch würde er, im reinen Zustande eingeathmet, durch zu starke Wirkung eine Entzündung der Respirationsorgane hervorrufen.

Allotropische Zustände des Sauerstoffs. Der durch Einwirkung des elektrischen Stroms bei niedriger Temperatur frei gewordene Sauerstoff hat eine viel grössere Activität, als der durch andere Processe dargestellte; er kann sich direkt mit Silber und Quecksilber verbinden, setzt im Kaliumjodid das Jod in Freiheit, greift organische Substanzen schon in der Kälte an u. s. w. und besitzt ausserdem einen eigenthümlichen Geruch, der allen denen wohlbekannt ist, die sich mit elektrischen Versuchen beschäftigt haben. Den so modificirten Sauerstoff nennt man Ozon. Beim Uebergang des Sauerstoffs in Ozon beobachtet man eine Contraction des Gases. Absorbirt man aber das im Gas enthaltene Ozon, so bemerkt man keine weitere Contraction.

Zwei Annahmen können über diese Erscheinungen Rechenschaft geben. Entweder kann das Ozon schon so beträchtlich condensirt sein, dass durch sein Verschwinden inmitten eines grossen Sauerstoffüberschusses keine beträchtliche Volumverminderung zur Beobachtung kommt, oder man nimmt an, dass ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ im Ozon mit einem Atom aktiven Sauerstoffs $\ominus$ unter Contraction von $\frac{1}{3}$ vereinigt ist; das Ozon hätte also die Formel $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ $\ominus$ und enthielte ein seinem Volum gleiches Volum gewöhnlichen Sauerstoffs. Liesse man nun auf das Ozon einen Körper einwirken, der sich auf seine Kosten oxydirt, es bliebe gewöhnlicher Sauerstoff zurück, der genau das vom Ozon eingenommene Volum ausfüllte, und es fände keine Contraction statt. Diese Annahme ist die wahrscheinlichste; sie stellt das Ozon durch die Formel $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.\ominus$ dar und lässt es als Wasserstoffsuperoxyd erscheinen, in welchem H_2 durch O vertreten sind.

Bei 300^0 verwandelt sich das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff.

Zur Erkennung des Ozons bedient man sich eines Papiers, das man in Kaliumjodidhaltigen Stärkekleister getaucht hat. Das freigewordene Jod färbt die Stärke und damit das Papier blau.

Da andere Körper dieselbe Reaction geben, kann man sich vortheilhafter eines rothen, in Jodkalium getauchten Lakmuspapiers bedienen. Durch Zersetzung des Salzes durch das Ozon bildet sich Kaliumoxyd, welcher in Verbindung mit Feuchtigkeit den Lakmus bläut; man muss in diesem Falle immer neben dem ozonoskopischen Papier ein anderes rothes Lakmuspapier anbringen, um sich zu überzeugen, dass die blaue Färbung wirklich von Ozon und nicht von der zufälligen Anwesenheit einer kleinen Menge Ammoniak herrührt.

Das Ozon findet man auf Feldern und in Wäldern, hauptsächlich überall, wo eine lebhafte Vegetation ist. In grossen Städten dagegen, in Häusern und da, wo viele Menschen und Thiere zusammen sind, verschwindet das Ozon oder vermindert sich wenigstens.

Man hat auch während grosser Epidemien die Abwesenheit des Ozons festgestellt; doch ist die Frage unentschieden, ob diese Epidemien mit dem Verschwinden des Ozons in der Weise zusammenhängen, dass die Miasmen sich anhäufen, weil das zu ihrer Verbrennung nöthige Ozon nicht vorhanden ist, oder ob die Menge der Miasmen

so gross ist, dass sämmtliches vorhandene Ozon zu ihrer Zerstörung nicht ausreicht; wir wissen mit andern Worten nicht, ob die Epidemien die Ursache oder das Resultat des Verschwindens des Ozons sind.

Schönbein, dem man die Entdeckung des Ozons verdankt, nimmt für den Sauerstoff noch einen andern allotropischen Zustand an, den er Antozon nennt.

Das Ozon ist nach seiner Ansicht negativ elektrischer Sauerstoff, den er mit ⊖ bezeichnet, das Antozon positiv elektrischer Sauerstoff ⊕. Diese beiden Sauerstoffe würden sich denn unter einander aufheben und in Folge der gegenseitigen Neutralisation ihrer Elektricitäten in gewöhnlichen Sauerstoff übergehen. Man könnte dann beide allgemein aktiven Sauerstoff nennen, um damit ihre chemische Kraft zu bezeichnen. Schönbein hat in der That gezeigt, dass bei der Einwirkung von Bariumsuperoxyd in der Kälte auf ein Gemenge von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat ein aktiver Sauerstoff entsteht, der in mancher Hinsicht in seinen Eigenschaften vom Ozon abweicht. Hierzu kommt noch, dass dieses Gas mit Ozon gemengt dieses letztere in gewöhnlichen Sauerstoff zurückführt, indem es auch selbst in solchen übergeht. Diese Thatsachen gestatten die Annahme eines als Antozon zu bezeichnenden allotropischen Zustandes des Sauerstoffs. Nach der Hypothese, die wir für die Constitution des Ozons angenommen haben, würde die Formel des Antozons $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ ⊕ sein. Neuerdings hat Baudrimont Versuche angestellt, welche die Schönbein'sche Ansicht bestätigen, dieselben sind jedoch noch nicht veröffentlicht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff.

Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$. Bis zum Schluss des vorigen Jahrhunderts wurde das Wasser als ein einfacher Körper betrachtet, bis Cavendish beobachtete, dass das Wasser das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs sei und hieraus hypothetisch die Zusammensetzung des Wassers ableitete. Lavoisier bestätigte kurz darauf diese Annahme; er liess Wasserdampf durch ein mit Eisenfeilspähnen angefülltes und zur Rothgluth erhitztes Porzellanrohr streichen und stellte fest, dass in diesem Falle eine Zersetzung stattfindet; dass der Sauerstoff an das Eisen gebunden zurückbleibt, während der Wasserstoff frei wird; die quantitative Zusammensetzung des Wassers wurde erst später genau festgestellt.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers lässt sich entweder auf analytischem oder auf synthetischem Wege ermitteln:

Analytische Methode. Man bringt Wasser in ein Glasgefäss A (Fig. 26), dessen Boden mit zwei Oeffnungen versehen ist, in welche zwei Platinelektroden eingekittet sind; über diese bringt man zwei graduirte Glascylinder B und C an, die man mit Wasser füllt; dann verbindet man die Enden der Platindrähte D und E mit den Polen einer Batterie und sieht alsbald in beiden Cylindern Gasblasen aufsteigen.

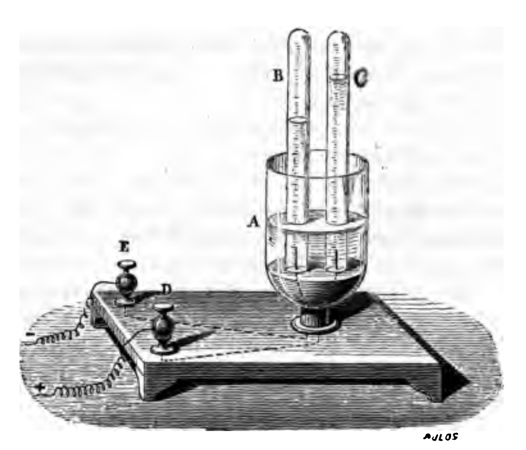


Fig. 26.

Misst man nach Verlauf einiger Zeit die Volume der gebildeten Gase, so findet man, dass das Volum des am positiven Pole auftretenden Gases die Hälfte des Gasvolums ausmacht, das sich am negativen Pole angesammelt hat. Dann lässt sich ferner nachweisen, dass das erstere Gas reiner Sauerstoff, das letztere reiner Wasserstoff ist.

Um den Versuch zu begünstigen, säuert man das Wasser des Voltameters (so nennt man diesen Apparat) mit etwas Schwefelsäure an, wodurch demselben eine grössere Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom ertheilt wird.

Das Wasser besteht also aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff.

Wenn man

zur doppelten Dichtigkeit des Wasserstoffs	0.1384
die Dichtigkeit des Sauerstoffs	1.105
addirt, erhält man die Zahl	1.2434,

die ziemlich genau das Doppelte der Dampfdichte des Wassers 0.622 darstellt. Hieraus schliesst man, dass zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff zu zwei Volumen Wasser condensirt sind.

Kennt man das specifische Gewicht des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Wasserdampfes, so kann man leicht aus den vorhergehenden Zahlen die Gewichte berechnen.

Um die Zusammensetzung des Wassers auf synthetischem Wege zu ermitteln, bringt man zwei verschiedene Methoden in Anwendung.

Die eine, die sogenannte eudiometrische, giebt die Zusammensetzung dem Volum nach.

Bei der andern, der von Dumas vorgeschlagenen, treten die Gewichte an die Stelle der Maasse.

Eudiometrische Methode. Unter Eudiometer versteht man eine Glasröhre von 50—60 Centimeter Länge, etwa 2 Centimeter Durchmesser und einer Glasstärke von 2 Millimeter, in deren oberem zugeschmolzenen Ende zwei Platindrähte luftdicht eingeschmolzen sind, die nach aussen in Oesen endigen. (Fig. 27.) Auf der Röhre ist eine Theilung eingeätzt, mit deren Hülfe die Röhre vor dem Versuch auf das Genaueste kalibrirt wurde.

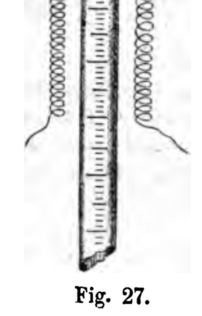


Fig. 27.

Will man die Zusammensetzung des Wassers mit Hülfe dieses Instrumentes ermitteln, so füllt man dasselbe mit Quecksilber, stürzt es gefüllt in eine Quecksilberwanne um und bringt Wasserstoff hinein, dessen Volum man misst. Dann setzt man Sauerstoff hinzu, dessen Menge sich an der Volumvermehrung des in der Röhre abgesperrten Gases ergiebt.

Dann presst man das offene Ende der Röhre unter Quecksilber gegen eine dicke Kautschukplatte und lässt vermittelst zweier an den Oesen befestigter Drähte den elektrischen Funken einer Leydener Flasche durch das Gasgemenge schlagen. Die im Augenblicke der Entzündung entstehende Hitze veranlasst eine beträchtliche Ausdehnung der Gase, die durch die verschlossene Oeffnung am Entweichen verhindert werden. Nach dem Erkalten entfernt

man die Kautschukplatte, das Quecksilber steigt in der Röhre an die Stelle der Gase, die sich zu Wasser vereinigt und verdichtet haben. Das Gas, welches im Ueberschuss vorhanden war, bleibt zurück und wird gemessen, und man hat dann alle Daten, um die Zusammensetzung des Wassers zu ermitteln.

Es seien beispielsweise 4CC. Wasserstoff und 4CC. Sauerstoff in die Röhre eingefüllt worden, so findet man nach der Vereinigung 2CC. reinen Sauerstoffs in der Röhre. 2CC. Sauerstoff haben sich also unter Wasserbildung mit 4CC. Wasserstoff vereinigt. 1 Vol. Sauerstoff vereinigt sich demnach mit 2 Vol. Wasserstoff zu Wasser.

Verfahren nach Dumas. Bei diesem Verfahren werden die volumetrischen Messungen durch die Wage ersetzt. Der Apparat besteht aus drei Hauptheilen: Der erste Theil ist zur Darstellung und Reinigung des Wasserstoffs bestimmt; im zweiten geht die Synthese des Wassers vor sich, während der dritte dazu dient, das im zweiten gebildete Wasser aufzufangen. Der Wasserstoff wird, wie gewöhnlich, aus Zink und Schwefelsäure in einer zweihalsigen Flasche dargestellt (Fig. 28, *A*); man leitet ihn dann 1) durch zwei *U* Röhren *bb*, die mit Silbersulfat gefüllt sind, um die Phosphor- und Arsenverbindungen zu absorbiren, die dem Wasserstoff durch die im Zink befindlichen Unreinigkeiten beigemengt sind; 2) durch eine mit Bleiacetat gefüllte Röhre *c*, um die letzten Spuren des aus derselben Quelle stammenden Schwefelwasserstoffs zu absorbiren; 3) durch zwei mit Kaliumhydrat gefüllte Röhren *dd*, die dazu dienen, ein aus der Unreinigkeit des Zinks herstammendes Oel, sowie die Spuren von Essigsäuredämpfen zu absorbiren, die aus der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Bleiacetat der Röhre *c* herrühren; 4) durch zwei mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte *U* Röhren *ee*, die das Gas trocknen; 5) durch eine kleine Röhre, die mit in Schwefelsäure getränktem Bimstein angefüllt ist und die man vor und nach dem Versuche wiegt; diese Röhre darf ihr Gewicht nicht verändern und zeigt durch unverändertes Gewicht an, dass sie nichts absorbirt hat, dass das Gas folglich trocken war.

Der reine Wasserstoff geht dann in den zweiten Theil des Apparats über, der aus einer mit zwei Oeffnungen versehenen Glaskugel *B* besteht, in welcher sich sehr trocknes Kupferoxyd befindet. Aus dieser Kugel tritt das Gas in den dritten Theil des Apparats, der besteht: 1) aus einer Kugel mit zwei Oeffnungen *C*; 2) aus zwei *U* Röhren *gg*, die mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enth' und 3) aus einem kleinen Röhrchen *l*, das denselben Zweck v

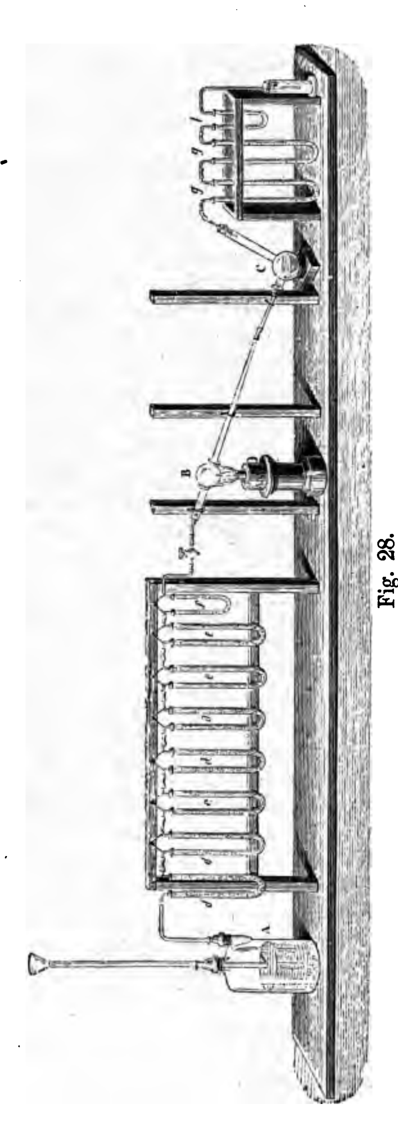


Fig. 28.

Röhrchen *f* erfüllt. Beim Gebrauch des Apparats wiegt man die mit Kupferoxyd gefüllte Kugel *B*; ihr Gewicht sei P; gleichfalls wiegt man die Kugel *C* und die beiden Röhren *gg*, p′ sei die Summe ihrer Gewichte. Darauf stellt man den Apparat zusammen und lässt so lange Wasserstoff durch denselben strömen, bis die Luft vollständig daraus verdrängt worden ist. Ist dies der Fall, so erhitzt man die Kugel mit Kupferoxyd, indem man ununterbrochen Gas durchleitet. Das Kupferoxyd verliert durch den gleichzeitigen Einfluss der Wärme und des Wasserstoffs seinen Sauerstoff, indem sich Wasser bildet; dieses Wasser geht als Dampf in die Kugel *C*, wo ein Theil condensirt wird, dann in die Röhren *gg*, die das nicht condensirte Wasser zurückhalten. Hat der Versuch hinreichend lange Zeit gedauert, so unterbricht man den Wasserstoffstrom, lässt die Kugel *B* erkalten und leitet Luft hindurch, die wiederum den ganzen Apparat erfüllt. Dies ist deshalb unerlässlich, weil man auf diese Weise den Fehler bei den Wiegungen vermeidet, der aus der Verschiedenheit des specifischen Gewichts des Wasserstoffs und der Luft

herrühren würde. Nach Auseinandernahme der verschiedenen Theile des Apparats wiegt man einerseits die Kugel *B*, andererseits die Kugel *C* und die Röhren *gg*. Die Kugel *B* habe ein Gewicht, welches um p von ihrem ursprünglichen Gewicht vor dem Versuch verschieden ist, da das Kupferoxyd seinen Sauerstoff verloren hat, P—p ist das Gewicht dieses Sauerstoffs. Die Kugel *C* und die Röhren *gg* haben ein Gewicht, welches grösser ist, als ihr Gewicht p' vor dem Versuche, da sich Wasser darin angesammelt hat. Das Gewicht des gebildeten Wassers ist P'—p'; zieht man nun von dem Gewicht des Wassers P'—p' das Gewicht des Sauerstoffs P—p ab, so stellt die Differenz die in diesem Wasser enthaltene Gewichtsmenge Wasserstoff. dar. Berechnet man mit Hülfe einer Proportion die gefundene Zusammensetzung auf 100 Theile, so sieht man, dass 100 Theile Wasser 11.11 Wasserstoff und 88.89 Sauerstoff enthalten.

Das Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei 0^0 wird es fest und siedet bei 100^0. Man kann das Wasser, wenn man es vor Erschütterungen bewahrt, bis auf — 12^0 erkalten, ohne dass es gefriert, doch ruft der geringste Stoss unter diesen Verhältnissen eine augenblickliche Erstarrung der Masse hervor, während die Temperatur auf 0^0 steigt. Das Eis ist krystallinisch, doch sind seine Krystalle derartig unter einander verbunden, dass sie das Ansehen einer continuirlichen durchsichtigen Masse haben. Die Form der Eiskrystalle tritt am schönsten beim Schnee hervor, es sind sternförmig gruppirte, dem hexagonalen System angehörige Prismen. Das flüssige Wasser erreicht sein Dichtigkeitsmaximum bei 4^0, bei welcher Temperatur man sein specifisches Gewicht als 1 annimmt. Das specifische Gewicht des Eises ist 0.94. Die Dampfdichte des Wassers beträgt 0.6234.

Das reine Wasser ist geruch- und geschmacklos, ein gutes Lösungsmittel für eine grosse Menge von Substanzen — mit Ausnahme der Fettkörper und der organischen Substanzen von hohem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt im Allgemeinen.

Das Wasser verbindet sich direkt mit den Säureanhydriden zu Säuren, mit den basischen Anhydriden zu Basen, wenn die dabei entstehenden Säuren und Basen eine gerade Werthigkeitszahl haben. Im Falle, dass ihre Werthigkeit durch eine ungerade Zahl dargestellt wird, bilden sie sich durch doppelte Zersetzung und nicht durch direkte Verbindung.

$$\underset{\text{Schwefelsäure-anhydrid.}}{SO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.}$$

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Wasserfreies Kaliumoxyd. **Wasser.** **Kaliumhydrat.**

Das Wasser der Flüsse, Seeen und Meere ist nicht rein. Zu seiner Reinigung destillirt man es in sogenannten Destillir-Apparaten. Diese Apparate bestehen aus drei Theilen; in dem einen, der Blase, oder dem Destillirkolben, geht das Wasser in Dampf über, im anderen, dem Kühlapparat, verdichtet sich der Dampf; der dritte Theil hat den Zweck, die beiden ersterwähnten in Verbindung zu setzen; er kann die Form eines Aufsatzes, eines Helms, haben, oder besteht nicht selten auch nur aus einem langen gebogenen Rohr.

In kalten Ländern kann man sich statt der Destillation mit Vortheil der Eisbildung zur Reinigung des Wassers bedienen. Lässt man nämlich unreines Wasser nur zum Theil gefrieren, so sammeln sich die Unreinigkeiten in dem flüssig gebliebenen Theile des Wassers an, während das Eis fast rein ist.

Das zur Ernährung passende Wasser muss lufthaltig sein und darf nur wenig aufgelöste Salze, organische Substanzen in gar keiner bemerkenswerthen Menge enthalten. Stark kalkhaltiges Wasser erschwert die Verdauung, während das mit organischen Substanzen verunreinigte septische, d. h. Fäulniss erregende Eigenschaften hat, die seinen Genuss gefahrbringend machen.

Die natürlichen Wasser enthalten häufig eine hinreichende Menge von heilkräftigen Stoffen in Lösung, um sie in der Medizin anwenden zu können. Derartige Wässer nennt man Mineralwässer.

Wasserstoffsuperoxyd (Wasserstoffbioxyd, oxydirtes Wasser)

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Bariumsuperoxyd.

$$Ba''O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Bariumhyperoxyd. **Chlorwasserstoffsäure.** **Wasserstoffhyperoxyd.** **Bariumchlorid.**

Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine sehr unbeständige Verbindung, die sich schon bei einer Temperatur von 15⁰—20⁰ zersetzt, indem sie in Sauerstoff und Wasser übergeht; bei stärkerem Erwärmen ist diese Zersetzung nicht selten von Explosion begleitet. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1.45 spec. Gewicht, welche die Haut angreift,

Farbstoffe zerstört, zusammenziehend schmeckt und einen eigenthümlichen Geruch besitzt; das Wasserstoffsuperoxyd erstarrt selbst bei einer Temperatur von — 30^0 noch nicht.

Gewisse Körper zerlegen das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser, ohne selbst an der Reaktion Theil zu nehmen. Eine derartige rein katalytische Wirkung übt z. B. Silber oder Platin in Pulverform aus.

Andere Körper zersetzen die Verbindung, indem sie sich auf deren Kosten oxydiren. Dies ist z. B. beim Zinkoxyd, dem Strontiumoxyd etc. der Fall.

Eine dritte Reihe von Körpern, zu welchen das Silberoxyd gehört, geben in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd ihren Sauerstoff ab, wobei letztere Verbindung ebenfalls reducirt wird.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$$

Wasserstoffsuperoxyd. Silberoxyd. Wasser. Silber. Sauerstoff.

Diese letztere Erscheinung erklärt man durch die Annahme, dass die Sauerstoffatome, die das Silber und das Wasser verlassen, zu einander eine grössere Verwandtschaft haben, als zu den Körpern, mit welchen sie vereinigt waren, dass sie sich folglich von letzteren abtrennen und mit einander zu einem Molekül freien Sauerstoffs vereinigen. Schönbein schreibt diesen beiden Sauerstoffatomen entgegengesetzte Elektricitäten zu. Ist dies der Fall, so muss es auch ein Wasserstoffsuperoxyd geben, welches eine dem uns bekannten entgegengesetzte Elektricität besitzt. Baudrimont will in der That aus Mangansuperoxyd einen solchen Körper erhalten haben; doch hat er seine Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Chlor. Es giebt mehrere Sauerstoffverbindungen des Chlors; dieselben sind: der Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O, der Chlorigsäureanhydrid Cl_2O_3, das Chlorperoxyd ClO_2, die Chlorsäure $ClHO_3$ und die Ueber- oder Perchlorsäure $ClHO_4$.

Ausserdem scheint es ein nicht genau bekanntes Chloroxyd ClO zu geben.

Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man einen trocknen Chlorstrom durch ein langes Rohr leitet, welches mit Quecksilberoxyd angefüllt ist, das man durch Fällen eines Quecksilbersalzes im Maximum (Mer-

hydrat erhalten hat.) Der Unterchlorigsäureanhydrid, der sich bei dieser Reaction bildet, wird in einem mit einer Kältemischung umgebenen Kolben aufgefangen, in welchem er sich zu einer Flüssigkeit

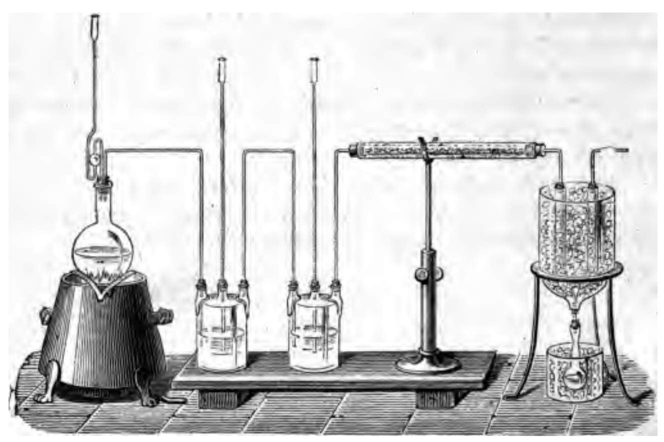


Fig. 29.

condensirt. Das mit Quecksilberoxyd angefüllte Rohr muss bei der Operation gut gekühlt werden. Folgende Gleichung giebt über die Bildung der Verbindung Aufschluss:

$$2Hg''O + 2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} \Big) = Hg''_2OCl_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$$

Quecksilberprotoxyd. Chlor. Quecksilberoxychlorid. Unterchlorigsäureanhydrid.

Der Unterchlorigsäureanhydrid ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, die bei + 20° siedet und als Gas ein spec. Gew. von 2.97 hat, sein Geruch erinnert an den des Chlors und des Jods. Wasser löst sein 200faches Volum davon auf. In diesem Falle findet keine doppelte Zersetzung zwischen dem Wasser und dem Unterchlorigsäurenanhydrid statt, denn es würde sich alsdann Unterchlorige Säure ClHO bilden, wobei das Gas in beträchtlich grösserer Menge aufgelöst werden müsste. Nach der Gleichung

$$Cl_2O + H_2O = 2ClHO$$

Unterchlorigsäureanhydrid. Wasser. Unterchlorige Säure.

müsste in der That 1 Kilogr. Wasser 4833 Gramme unterchlorigsaures

Gas auflösen, während die aufgelöste Menge dem Gewicht nach nur 779 Gr. ist.

Die Lösung des Unterchlorigsäureanhydrids besitzt im hohen Grade oxydirende und bleichende Eigenschaften. Nach Gay-Lussac entfärbt 1/2 Liter dieses Anhydrids gerade so viel Indigo als 1 Liter Chlor; da nun 1/2 Lit. Unterchlorigsäureanhydrid 1/2 Lit. Chlor und 1/4 Lit. Sauerstoff enthält, und ausserdem nicht anzunehmen ist, dass das durch die Zersetzung des Unterchlorigsäureanhydrids freigewordene Chlor mehr entfärbt als das freie, so muss man aus dieser Thatsache schliessen, dass 1/4 Lit. Sauerstoff im Status nascendi so viel entfärbt, als 1/2 Lit. Chlor, mit andern Worten, dass die entfärbende Kraft des nascenden Sauerstoffs doppelt so gross ist, als die des Chlors.

Der Unterchlorigsäureanhydrid wird durch Chlorwasserstoffsäure in Wasser und freies Chlor zersetzt,

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Unterchlorigsäure-anhydrid. Chlor-wasserstoff. Wasser. Chlor.

in Gasform explodirt er schon bei geringer Temperaturerhöhung.

Kommt es nicht darauf an, den Unterchlorigsäureanhydrid trocken zu erhalten, so lässt er sich leicht darstellen, indem man in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in einer grossen Flasche mit Chlor schüttelt.

Die Lösung von Unterchlorigsäureanhydrid verhält sich häufig in Berührung mit organischen Substanzen, als ob sie unterchlorige Säure enthielte, obwohl dies in der That nicht der Fall ist. In solchen Fällen ruft die organische Substanz wahrscheinlich die Reaction zwischen dem Unterchlorigsäureanhydrid und dem Wasser hervor. Der Vorgang bei der Einwirkung des Anhydrids z. B. auf Aethylen wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_4'' = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

Unterchlorige Säure. Aethylen. Glycolchlorhydrin.

Chlorigsäureanhydrid Cl_2O_3. Zur Darstellung dieses Körpers mengt man drei Theile Arsenigsäureanhydrid und vier Theile Kaliumchlorat zusammen, pulverisirt das Gemenge und setzt so viel Wasser zu, als nöthig ist, um aus der Masse einen flüssigen Teig zu machen; hierzu fügt man zwölf Theile Salpetersäure, die man mit vier Theilen Wasser verdünnt hat. Mit diesem Gemenge füllt man einen kleinen

Kolben bis zum Hals an, passt ein Entbindungsrohr daran, wickelt den ganzen Apparat in ein Tuch, um im Falle einer Explosion Unglücksfälle zu verhüten, und erhitzt ihn im Wasserbad.

Es entwickelt sich alsdann ein gelblich grünes, stark bleichendes Gas von einem specifischen Gewicht von 2.646, das selbst bei — 20⁰ noch nicht flüssig wird. Das Chlorigsäuregas löst sich in Wasser zu einer schönen gelben Flüssigkeit auf. Mit Basen bildet es Chlorite.

$$Cl_2O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}ClO\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

Chlorigsäure-anhydrid. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumchlorit.

Der Chlorigsäureanhydrid explodirt schon bei einer geringen Temperaturerhöhung. Manche Metalloide, wie der Schwefel, das Selen, Tellur, Jod, Phosphor, Arsen etc., zersetzen ihn ebenfalls unter Explosion, indem sie sich auf seine Kosten oxydiren.

Dasselbe ist bei dem Quecksilber der Fall, während die anderen Metalle ohne Einwirkung auf den Chlorigsäureanhydrid sind.

Bei der Darstellung dieses Körpers wirkt zunächst die Salpetersäure auf das Kaliumchlorat, indem Chlorsäure und Kaliumnitrat entsteht. Die Chlorsäure wirkt weiter auf den Arsenigsäureanhydrid, der in Arsensäure übergeht, während sich die Chlorsäure selbst in Chlorigsäureanhydrid verwandelt.

$$1)\quad \left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumchlorat. Salpetersäure. Kaliumnitrat. Chlorsäure.

$$2)\quad 2\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}As'''\\As'''\end{matrix}\right\}O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Chlorsäure. Arsenigsäureanhydrid. Wasser.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}AsO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right) + \left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right\}O$$

Arsensäure. Chlorigsäureanhydrid.

Chlorperoxyd ClO_2 (früher **Unterchlorsäure** genannt). Diese Verbindung wird dargestellt, indem man vorsichtig im Wasserbad eine kleine Röhre mit Schwefelsäure und geschmolzenem, grob gestossenem Kaliumchlorat erwärmt und das Gas durch ein Entbindungsrohr in eine stark erkaltete Vorlage leitet; man muss bei diesem Versuch Sorge tragen, dass der Wasserspiegel des Bades niedriger steht als das Niveau des Gemenges in der Röhre, da sonst das Gas explodiren könnte; auch ist es anzurathen, das Gemenge bei seiner

Anfertigung zu erkalten. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3\left(\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2$$

Kaliumchlorat. Schwefelsäure.

$$= \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}ClO_3\\K\end{matrix}\Big\}O + 2ClO_2 + \begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2$$

Wasser. Kaliumperchlorat. Chlorperoxyd. Kaliumsulfat.

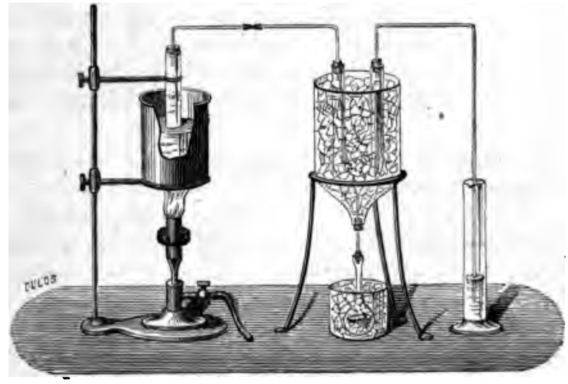


Fig. 30.

Das Chlorperoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und verdichtet sich bei — 20° zu einer rothen Flüssigkeit; es ist in hohem Grade explosibel; sein spec. Gew. im Gaszustande beträgt 2.315; Wasser absorbirt davon sein 20faches Volum; Quecksilber zersetzt es mit Leichtigkeit; Basen wandeln es in ein Gemenge von Chlorat und Chlorit um.

$$2ClO_2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \begin{matrix}ClO\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Chlorperoxyd. Kaliumhydrat. Kaliumchlorit. Kaliumchlorat. Wasser.

Diese Reaction zeigt eine gewisse Analogie des Chlorperoxyds mit der Untersalpetersäure NO_2, die sich auch unter dem Einfluss von Basen in ein Nitrat und ein Nitrit verwandelt.

Chlorsäure $ClHO_3$. Zur Darstellung dieser Säure, deren Anhydrid nicht beständig ist, behandelt man eine concentrirte Lösung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Chlorsäure

wird durch doppelte Zersetzung frei, während das Kalium als kieselfluorwasserstoffsaures Salz niederfällt. Da dieser Niederschlag kaum sichtbar ist und man den Moment der vollständigen Fällung nicht erkennen kann, so muss man einen Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure hinzusetzen. Die Flüssigkeit, die nun ein Gemenge von Chlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, wird filtrirt und zu dem Filtrat Bariumhydrat gesetzt, welches die beiden Säuren in ihre Bariumsalze verwandelt. Das unlösliche Bariumsilicofluorat fällt alsdann nieder, während das Bariumchlorat in Lösung bleibt; nun filtrirt man nochmals und zersetzt das Bariumchlorat durch Schwefelsäure, die man tropfenweise so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; dann filtrirt man durch Asbest und concentrirt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum.

Die folgende Gleichung versinnlicht die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Bariumchlorat.

$$\underset{\text{Bariumchlorat.}}{\left.\begin{matrix}ClO_2O\\ClO_2O\end{matrix}\right\}Ba''} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Bariumsulfat.}}{SO_2''\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba''\right)} + \underset{\text{Chlorsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Die Chlorsäure ist eine syrupartige, sehr saure, gelbe Flüssigkeit, die fast geruchlos ist. Bei 40° zersetzt sie sich in Ueberchlorsäure und in Chlorigsäureanhydrid. In der Siedehitze ist diese Zersetzung noch vollständiger; es bildet sich alsdann Ueberchlorsäure, während zu gleicher Zeit Chlor und Sauerstoff frei werden.

Diese zwei Zersetzungen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1) $$\underset{\text{Chlorsäure.}}{4\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Unterchlorigsäure-anhydrid.}}{\left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Ueberchlorsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}ClO_3\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

2) $$\underset{\text{Chlorsäure.}}{8\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ueberchlorsäure.}}{4\left(\left.\begin{matrix}ClO_3\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlor.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Die Chlorsäure in Berührung mit Lakmus röthet denselben anfangs, wie die Säuren im Allgemeinen, doch entfärbt sie ihn bald

darauf, indem sie ihn oxydirt; sie ist ein höchst unbeständiger Körper und in Folge dessen ein energisches Oxydationsmittel.

Giesst man einige Tropfen concentrirter Chlorsäure auf Papier und trocknet dasselbe durch geringes Erwärmen, so entzünden sich die benetzt gewesenen Stellen und verbrennen. Auch Alkohol entzündet sich in Berührung mit der Säure, welche auch durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu Chlorwasserstoffsäure reducirt wird. Mit einem Wort: Die Chlorsäure wird durch alle Körper zersetzt, die grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben.

$$2\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)$$

Chlorsäure. Schwefelwasserstoff.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Chlorwasserstoffsäure. Schwefel. Wasser.

Ueberchlorsäure $ClHO_4$. Zur Darstellung dieser Verbindung destillirt man 1 Theil Kaliumchlorat und 4 Theile Schwefelsäure so lange, als die übergehenden Tropfen in der Vorlage erstarren. Neben der krystallwasserhaltigen Ueberchlorsäure entsteht bei dieser Reaction Kaliumsulfat, Wasser, Sauerstoff und Chlor.

$$8\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

Kaliumchlorat. Schwefelsäure.

$$= 4\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}ClO_3\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kaliumsulfat. Ueberchlorsäure. Wasser.

$$+ 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Sauerstoff. Chlor.

Die Krystalle des Ueberchlorsäurehydrats verwandeln sich beim Erwärmen auf 110⁰ in einer Retorte, in weisse, stark nach Chlor riechende Dämpfe, welche in die Vorlage in eine gelbliche, bewegliche Flüssigkeit übergehen. Diese Flüssigkeit kann man durch nochmalige vorsichtige Rectification farblos erhalten.

Setzt man die Destillation so lange fort, bis die ganze Menge übergegangen ist, so steigt die Temperatur bis auf 200⁰ und es geht neben der beweglichen eine ölartige Flüssigkeit über, die zusammen mit ersterer von neuem erstarrt.

Die bei 110⁰ flüchtige, bewegliche Flüssigkeit ist die normale Ueberchlorsäure $ClHO_4$. Da sie die atmosphärische Feuchtigkeit begierig anzieht und leicht explodirt, so muss man sie in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahren.

Die normale Ueberchlorsäure hat bei 15.5^0 ein specifisches Gewicht von 1.782; ihr Dampf ist farblos, durchsichtig; in Berührung mit Luft erscheint sie als weisser, dichter Nebel, da sie sich mit den in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdämpfen verbindet.

Giesst man Ueberchlorsäure tropfenweise in Wasser, so hört man, während sich die Flüssigkeit zugleich erwärmt, ein zischendes Geräusch. Ein Tropfen Ueberchlorsäure auf Papier oder Holz gebracht, explodirt sogleich unter Lichterscheinung. Die Einwirkung der Holzkohle ist noch heftiger, indem eine Detonation stattfindet, die an Stärke mit der des Chlorstickstoffs vergleichbar ist.

Die normale Ueberchlorsäure explodirt, wenn man sie mit wasserfreiem Aether mischt. Mit Alkohol dagegen lässt sie sich ohne Gefahr zusammenbringen; die Masse erhitzt sich, indem Aether überdestillirt.

Auf der Haut ruft die Ueberchlorsäure schmerzhafte Geschwüre hervor, die häufig erst nach langer Zeit heilen.

Erhitzt man die Ueberchlorsäure, so zersetzt sie sich, und da sich das von ihrer Zersetzung herrührende Wasser mit der noch unzersetzten Säure zu der bereits erwähnten krystallisirten Verbindung vereinigt, wird die Flüssigkeit trübe; bei weiterer Temperaturerhöhung tritt eine heftige Explosion ein; die übrig gebliebene Flüssigkeit wird dann sogleich farblos und krystallisirt nach dem Erkalten. Die Ueberchlorsäure zersetzt sich freiwillig selbst in der Dunkelheit und Röhren, in welchen man sie eingeschlossen hat, explodiren alle in acht oder vierzehn Tagen.

Fügt man Wasser zu der normalen Ueberchlorsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und krystallisirt beim Erkalten. Die so dargestellten Krystalle, die man bis jetzt für Ueberchlorsäureanhydrid hielt, sind nur die normale Säure in Verbindung mit einem Molekül Wasser und besitzen die Formel $ClHO_4 + aq.$, sie zerfliessen an der Luft und schmelzen bei 50^0; ihr specifisches Gewicht im geschmolzenen Zustand ist 1.811.

Erhitzt man diese Krystalle stärker, so entwickeln sie normale Ueberchlorsäure, während in der Retorte ein wasserreicheres Hydrat zurückbleibt. Fährt man mit der Destillation so lange fort, bis die normale Säure übergegangen ist, und wechselt bei 203^0 die Vorlage

so geht eine ölartige, der Schwefelsäure sehr ähnliche Flüssigkeit von constanter Zusammensetzung über. Diese Säure enthält 71.6 pCt. der Säure $ClHO_4$ und scheint der Formel $(ClHO_4)_5 + 11 aq.$) zu entsprechen, denn die einfachste Formel $ClHO_4 + 2 aq.$ würde anstatt 71.6 pCt. 73.63 pCt. normale Säure verlangen. Da das Kaliumperchlorat in Wasser sehr wenig löslich ist, so entsteht in Lösung von Kaliumsalzen auf Zusatz von Ueberchlorsäure ein Niederschlag.

Der Ueberchlorsäureanhydrid ist unbekannt.

Sauerstoffverbindungen des Broms. Wir kennen von den sauerstoffhaltigen Verbindungen des Broms die unterbromige Säure oder deren Anhydrid $BrHO$ oder Br_2O, die Bromsäure $BrHO_3$ und die Ueberbromsäure $BrHO_4$.

Unterbromige Säure $\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}O$. Giesst man Brom in eine wässrige Lösung von Silbernitrat, so bildet sich ein Niederschlag von Bromsilber, während die darüber befindliche Flüssigkeit die Eigenschaft des Bleichens annimmt. Diese Flüssigkeit zersetzt sich, indem Brom frei wird, wenn man sie unter dem Druck der Atmosphäre der Destillation unterwirft. Destillirt man sie dagegen im luftleeren Raum, so erhält man eine bewegliche, organische Substanzen entfärbende Flüssigkeit. Dieselbe Verbindung erhält man auch dann, wenn man Brom, Wasser und Silberoxyd zusammen schüttelt.

Bei diesem Versuch muss man einen Ueberschuss von Silberoxyd vermeiden und darf auch das Schütteln nicht zu lange fortsetzen, sonst wird unter gleichzeitiger Bildung von Silberbromid Sauerstoff frei und die Flüssigkeit verliert ihre Bleichkraft.

$$\underset{\text{Unterbromigsäure-anhydrid.}}{Br_2O} + \underset{\text{Silberoxyd.}}{Ag_2O} = \underset{\text{Silberbromid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Ob der in der entfärbenden Flüssigkeit enthaltene Körper, dessen Darstellungsweise soeben beschrieben wurde, die unterbromige Säure $BrHO$ oder deren Anhydrid Br_2O darstellt, bleibt noch unentschieden, da es noch nicht gelungen ist, die Verbindung von dem sie begleitenden Ueberschuss von Wasser zu trennen. Der Umstand, dass sie in Lösung vorhanden ist, könnte zu der Annahme führen, dass sie als unterbromige Säure auftritt, obwohl man gleichfalls versucht sein könnte, sie für Unterbromigsäureanhydrid zu halten, der ähnlich, wie der Unterchlorigsäureanhydrid einfach im Wasser gelöst sei.

Bromsäure $\left.\begin{matrix}BrO_2\\H\end{matrix}\right\}O$. Durch Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat bildet sich ein Gemenge von Kaliumbromat und Kaliumbromid, wobei das schwer lösliche Bromat niederfällt.

$$6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}BrO_2\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kaliumhydrat. Brom. Kaliumbromid. Kaliumbromat. Wasser.

Man stellt die Bromsäure auf demselben Wege aus dem Kaliumbromat dar, wie die Chlorsäure aus dem Kaliumchlorat.

Die Bromsäure ist in ihren Eigenschaften durchaus der Chlorsäure ähnlich, doch etwas beständiger, da sie sich ohne Zersetzung bis auf 30⁰ erwärmen lässt.

Ueberbromsäure $\left.\begin{matrix}BrO_3\\H\end{matrix}\right\}O$. Diese Säure wurde neuerdings durch Behandlung der Ueberchlorsäure mit Brom dargestellt (Kämmerer). Das Chlor wird in diesem Falle einfach durch Brom ersetzt.

$$2\left(\left.\begin{matrix}ClO_3\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}BrO_3\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Ueberchlorsäure. Brom. Chlor. Ueberbromsäure.

Die Lösung der Ueberbromsäure wird auf dem Wasserbad verdampft; sie stellt eine syrupartige Masse dar, die durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefeligsäureanhydrid nicht verändert wird.

Aehnlich wie die Ueberchlorsäure ruft auch die Ueberbromsäure in Kaliumsalzen einen weissen Niederschlag hervor; doch ist das Kaliumperbromat etwas löslicher als das entsprechende Perchlorat.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Jods. Die unterjodigsauren Salze $\left.\begin{matrix}J\\M'\end{matrix}\right\}O$ sind kaum bekannt. Es giebt einen Jodsäureanhydrid J_2O_5, dem eine Säure JH_3O_4 entspricht und eine Ueberjodsäure JH_3O_5.

Hypojodite $\left.\begin{matrix}J\\M'\end{matrix}\right\}O$. Diese Salze hat man bis jetzt nur gemuthmasst. Sie scheinen sich zu bilden, wenn man Chlorjod JCl_3 in einem Alkalicarbonat oder in einem kaustischen Alkali löst, doch sind sie nur bei Gegenwart eines Moleküls Jod beständig, bei dessen Abtrennung sie sich sogleich zersetzen.

Jodsäureanhydrid J_2O_5 und **Jodsäure** $\left.\begin{matrix}JO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Durch Kochen eines Theiles Jod mit fünf Theilen rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Jods erhält man die Jodsäure, die nach dem Erkalten in kleinen, warzenförmigen Krystallen anschiesst.

Auch beim Durchleiten von Chlor durch Wasser, welches Jod suspendirt enthält, erhält man diese Krystalle, nachdem das Jod aufgelöst ist, durch Verdampfen der Flüssigkeit.

$$\underset{\text{Jod.}}{\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Chlor.}}{5\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{1ster Jodsäure-anhydrid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}JO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{10\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Auch durch Fällen einer kochenden Lösung von Kaliumjodat vermittelst Bariumchlorid und nachherigem Zersetzen des gebildeten Bariumjodats vermittelst Schwefelsäure lässt sich dieselbe Verbindung darstellen.

Bei der Darstellung des Kaliumjodats könnte man zwar ähnlich, wie bei der des entsprechenden Bromats verfahren, doch ist es einfacher, zu diesem Zwecke ein Gemenge von 75 Gr. Kaliumchlorat, 80 Gr. Jod und 1 Gr. Salpetersäure mit 400 Gr. Wasser so lange zu kochen, bis aus dem Gemenge kein Chlor mehr entweicht.

Bei dieser Reaction setzt zunächst die Salpetersäure einen Theil der Chlorsäure in Freiheit.

$$\underset{\text{Kaliumchlorat.}}{\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorsäure.}}{\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Dann wirkt das Jod auf die Chlorsäure, die unter Freiwerden von Chlor in Jodsäure übergeht.

$$\underset{\text{Chlorsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Jod.}}{\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Jodsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}JO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Die Jodsäure, oder vielmehr deren erster Anhydrid, wirkt dann auf eine neue Menge des Kaliumchlorats ein, indem Kaliumjodat und Chlorsäure entsteht.

$$\underset{\text{1ster Jodsäure-anhydrid.}}{\left.\begin{matrix}JO_2\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumchlorat.}}{\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorsäure.}}{\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumjodat.}}{\left.\begin{matrix}JO_2\\K\end{matrix}\right\}O}$$

Das Jod verwandelt dann eine neue Menge Chlorsäure in Jodsäure, gerade wie vorher, und diese Reihe von doppelten Zersetzungen

schreitet so lange fort, bis die ganze Menge des Kaliumchlorats in Jodat umgewandelt ist.

Die in der Kälte aus einer concentrirten Lösung sich absetzende Jodsäure bildet Krystalle von der Zusammensetzung des ersten Jodsäureanhydrids. Löst man diese Krystalle in einer mit vier Molekülen Wasser verdünnten Schwefelsäure, so setzt die Flüssigkeit eine weisse Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}JO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ ab.

Unterwirft man den ersten Jodsäureanhydrid einer Temperatur von 130⁰, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, so geht er in einen Anhydrid von der Zusammensetzung J_3HO_8 über, welcher der unbekannten Trijodsäure $J_3H_5O_{10}$ entspricht.

Dieser letztere Anhydrid lässt sich durch die rationelle Formel

$$\begin{matrix} J\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \\ \left.\begin{matrix}\\O\\\end{matrix}\right\} \\ J\left\{\begin{matrix}O\\OH\\O\end{matrix}\right. \\ \left.\begin{matrix}\\O\\\end{matrix}\right\} \\ J\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \end{matrix}$$

darstellen, ebenso wie die Zusammensetzung der unbekannten normalen Säure, der er entspricht, durch eine Formel ausgedrückt werden kann, die sich von der vorhergehenden dadurch unterscheidet, dass eines der beiden am Ende befindlichen O durch zwei Hydroxylmoleküle ersetzt sein würde.

Die Jodsäure verwandelt sich bei 170⁰ in Jodsäureanhydrid J_2O_5.

Wasserfreier Alkohol löst weder die Jodsäure noch deren Anhydride auf.

Die Jodsäure verbindet sich mit der Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure und Schwefelsäure zu krystallinischen Verbindungen; sie löst sich in Wasser, Lakmus wird anfangs durch dieselbe geröthet, später entfärbt. Bringt man sie auf eine unter der Rothgluth liegende Temperatur, so zersetzt sie sich, ohne Ueberjodsäure zu bilden, in Jod und Sauerstoff. Sie ist ein Oxydationsmittel; durch Schwefelwasserstoff oder Schwefeligsäureanhydrid wird sie unter Abscheidung von Jod zersetzt.

$$\underset{\text{1ster Jodsäureanhydrid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}JO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{5SO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Jod.}}{\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{5\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)}$$

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Jodsäure sogleich unter Chlorentwickelung.

$$J_2O_5 + 10\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = \begin{matrix}J\\J\end{matrix}\Big\} + 5\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + 5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big)O\right)$$

Jodsäure-anhydrid. Chlorwasserstoffsäure. Jod. Chlor. Wasser.

Ueberjodsäure JH_3O_5. Die Ueberjodsäure kann man ähnlich wie die Ueberbromsäure durch Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure darstellen; doch gelingt ihre Darstellung auch in folgender Weise:

Man leitet einen Chlorstrom durch eine Lösung von Natriumjodat, die einen Ueberschuss von Alkali enthält; es fällt alsdann ein unlösliches Natriumperjodat aus: Dieser Niederschlag giebt nach seiner Lösung in Salpetersäure mit Silbernitrat einen weissen Niederschlug von Silberperjodat, der die Zusammensetzung

$$J''' \left\{\begin{matrix}OAg\\O\\OH\\O\\OAg\end{matrix}\right. + 2aq.$$

hat.

Dieses Salz löst sich in kochender Salpetersäure; die Lösung setzt nach dem Erkalten Krystalle von der Formel $JAgO_4$ ab.

Diese Krystalle verwandeln sich bei der Behandlung mit kaltem Wasser in ein unlösliches Bisilberperjodat JAg_2HO_5, während freie Jodsäure in Lösung bleibt.

$$2JAgO_4 + 4H_2O = JAg_2HO_5 + 2aq. + JH_3O_5$$

Silberperjodat. Wasser. Bisilberperjodat. Ueberjodsäure.

Wie wir aus den verschiedenen, soeben erwähnten Reactionen sehen, ist die normale Ueberjodsäure dreiwerthig, und kommt ihr die Formel JH_3O_5 zu. Der erste Anhydrid dieser Säure JHO_4 ist im freien Zustande unbekannt, doch giebt es, wie wir bereits gesehen haben, Salze, die demselben in ihrer Zusammensetzung entsprechen.

Die Ueberjodsäure JH_3O_5 krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser; sie schmilzt bei 130°. Bei 200° verliert sie Wasser, indem sie in Sauerstoff und Jodsäure umgewandelt wird. Schwefelwasserstoffsäure und Schwefeligsäureanhydrid zersetzen sie mit Leichtigkeit. Die Ueberjodsäure fällt Natriumsalze als Perjodate mit zwei Atomen Natrium.

Schwefel $\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 32. Molekulargewicht = 64.

Der Schwefel findet sich in der Natur ziemlich häufig, zum Theil mit andern Körpern verbunden, zum Theil im reinen Zustand krystallinisch. In letzterem besonders in Sicilien.

Er kommt in allen drei Naturreichen vor. In Verbindungen mit Metallen bildet er die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle, welche die mineralogischen Namen Kiese, Blenden und Glanze tragen; in Verbindung mit Wasserstoff findet er sich häufig in vulkanischen Gegenden als Schwefelwasserstoff, ebenso wie er viele natürliche Sulfate, z. B. Gyps, Anhydrid, Coelestin und andere bildet. Er ist auch ein Bestandtheil mancher Pflanzen, z. B. des Senfs oder der Zwiebeln, und findet sich ebenfalls in einigen Substanzen animalischer Natur, z. B. im Eiweiss, dem Horn, den Haaren, der Galle etc.

Um den natürlich vorkommenden Schwefel von der ihm anhangenden Erde zu befreien, unterwirft man ihn der Destillation.

Diese wird in einem gusseisernen Kessel vorgenommen, der durch einen Kanal mit einer grossen gemauerten Kammer in Verbindung steht. Der zum Kochen erhitzte Schwefel destillirt aus dem Kessel in die Kammer, wo er sich anfänglich, so lange er noch mit kalter Luft in Berührung ist, zu einem feinen gelben Pulver, den sogenannten Schwefelblumen, verdichtet, später schmilzt und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden ansammelt. Von da wird er dann abgelassen, in feuchte, hölzerne, schwach conische Formen gegossen und als Stangenschwefel in den Handel gebracht.

Der Schwefel ist gelb und bei gewöhnlicher Temperatur fest. Er schmilzt bei 111.5^0 und siedet bei 420^0. Er ist geruch- und geschmacklos und hat im krystall. Zustande ein spec. Gew. von 2.045; seine Dampfdichte beträgt bei 500^0 6.666, bei 1000^0 2.222; er ist unlöslich in Wasser; kaum löslich in Alkohol und Aether; löslich in Schwefelkohlenstoff.

Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff setzt beim Verdampfen rhombische Octaeder ab. Dieselbe Krystallform hat auch der natürliche Schwefel, während der geschmolzene Schwefel beim Erkalten in monoklinoedrischen Prismen krystallisirt.

Bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen die prismatischen Krystalle zu Staub, der unter dem Mikroskop als aus kleinen Octaedern gebildet erscheint. Bei 111.5^0 findet das Umgekehrte statt, indem die

octaedrischen Krystalle prismatisch werden. Aus diesen Thatsachen wird ersichtlich, dass die bei dem Schwefel in der Krystallform beobachteten Unterschiede von der Temperatur abhängig sind, bei welcher die Krystallisation stattfindet.

Wie bereits erwähnt, schmilzt der Schwefel bei 111.5°, er ist dann eine gelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit. Bei 140° wird seine Farbe dunkler; bei 160° wird er braun und zähe. Diese Zähigkeit nimmt mit der Temperatur in der Art zu, dass man ihn bei 230° mit dem Gefäss, in welchem er sich befindet, umkehren kann, ohne dass er herausfliesst. Ueber 230° erhitzt wird er von neuem flüssig, doch behält er seine braune Farbe bis 420°, wo er siedet.

Erkaltet man den bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzten Schwefel plötzlich, so bleibt er nach dem Erkalten weich, doch nimmt er mit der Zeit seine frühere Consistenz wieder an, die man ihm auch durch Erhitzen auf 96° wiedergeben kann. Regnault, der diese Beobachtung gemacht hat, fand noch ausserdem, dass bei dem Uebergang des Schwefels aus dem weichen in den harten Zustand stets Wärme frei wird.

Der Schwefel ist brennbar: er entzündet sich an der Luft bei 260° und verbrennt mit einer bläulichen Flamme, indem er den allbekannten Geruch des Schwefeligsäureanhydrids verbreitet. Auch mit dem Chlor verbindet er sich mit Leichtigkeit. Seine Verwandtschaft zum Phosphor ist so gross, dass man ihn, um Explosionen zu vermeiden, nur unter Wasser mit diesem Körper zusammen erhitzen kann.

Fast alle Metalle, ebenso wie der Kohlenstoff und im Allgemeinen alle Körper, die Affinität zum Sauerstoff haben, äussern diese auch zum Schwefel. Eine Ausnahme hiervon macht der Wasserstoff, der sich erst in der Rothgluth, und selbst dann nur mit Schwierigkeit, mit dem Schwefel verbindet.

Es ist bereits bemerkt worden, dass der von hoher Temperatur plötzlich abgekühlte Schwefel eine weiche Masse darstellt. Um den Schwefel in diesem weichen, knetbaren, plastischen Zustande zu erhalten, stellt man den Versuch am besten in der Art an, dass man das geschmolzene Metalloid rasch in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser giesst. Wiederholt man diese Operation 7—8 Mal, so nimmt der Schwefel eine braune Farbe an, die er auch noch im festen Zustande beibehält. Behandelt man solchen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt ein röthlicher Rückstand ungelöst, der aus Schwefel in einer besonderen allotropischen Modification besteht. Der in dieser Weise modificirte Schwefel ist in allen den gewöhnlichen

Schwefel lösenden Mitteln unlöslich, und unterscheidet sich auch von diesem durch sein specifisches Gewicht, welches 1.957 beträgt. Dieser amorphe Schwefel lässt sich in den gewöhnlichen zurückverwandeln, wenn man ihn bis auf etwa 100⁰ erhitzt oder mit Schwefelwasserstoff oder alkalischen Sulfiden zusammenbringt. Dagegen verleiht die Einwirkung von Schwefelchlorid dieser Modification eine grössere Beständigkeit.

Nach Berthelot ist der bis zu seinem Siednpunkt erhitzte geschmolzene Schwefel ganz und gar in seiner unlöslichen Modification und muss alsdann der Umstand, dass es durch Abkühlen nie gelingt, die Gesammtmenge im unlöslichen Zustande zu erhalten, durch die Annahme erklärt werden, dass beim Erkalten eine Modification im umgekehrten Sinne vor sich geht. Berthelot hat in der That beobachtet, dass die Ausbeute an unlöslichem Schwefel mit der Schnelligkeit der Abkühlung wächst, und dass man fast keinen krystallinischen Schwefel erhält, wenn man dem Wasser Salpetersäure oder andere Substanzen beimengt, welche die Eigenschaft besitzen, dem unlöslichen Schwefel Beständigkeit zu verleihen.

Da der bis zu seinem Siedepunkte erhitzte Schwefel in der unlöslichen Modification vorhanden ist, so lässt sich annehmen, dass er auch bei der seiner Siedetemperatur nicht allzuferne liegenden Temperatur von 500^0 in derselben Modification besteht.

Da die Dampfdichte des Schwefels bei 500^0 6.666 beträgt, woraus sich für diesen Körper ein Molekulargewicht von 192 und die Formel $\left.\begin{matrix}S_3\\S_3\end{matrix}\right\}$ ableitet, wird man zur Annahme zweier Schwefelmodificationen geführt. Die eine ist der krystallisirte Schwefel mit dem Molekulargewicht 64 und der Formel $\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$, die andere der unlösliche, amorphe Schwefel mit dem Molekulargewicht 192 und der Formel $\left.\begin{matrix}S_3\\S_3\end{matrix}\right\}$.

In der Medizin wendet man den Schwefel entweder als solchen oder in Verbindungen an; gewöhnlich als Mittel gegen Parasiten; auch bedient man sich einiger löslicher Sulfide, um die Funktionen der Haut zu erregen. In den Apotheken wird er gewöhnlich in der Form von Schwefelblumen angewandt; diese werden zur Reinigung von beigementem Schwefeligsäureanhydrid sorgfältig gewaschen. Auch als Schwefelmilch wird er häufig benutzt. Diese, ein weisses, feines, leichtes Pulver, ist Schwefel, der aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt worden ist.

Verbindungen des Schwefels mit den vorher betrachteten Metalloiden.

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ (Schwefelwasserstoff). Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Eisensulfid (Schwefeleisen) in der Kälte, oder durch Behandeln von Antimonsulfid (Schwefelantimon) mit Salzsäure in der Wärme dargestellt.

$$1)\quad \underset{\text{Eisensulfid.}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Eisensulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoffsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

$$2)\quad \underset{\text{Antimonsulfid.}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Antimonterchlorid.}}{2SbCl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoffsäure.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefelwasserstoff gasförmig und verwandelt sich bei einem Druck von ungefähr 17 Atmosphären in eine bewegliche Flüssigkeit. In Gasform besitzt er ein specifisches Gewicht von 1.1912, als Flüssigkeit ein solches von 0.9. Wasser löst sein drei- bis vierfaches Volum Schwefelwasserstoff auf.

Die wässrige Lösung, das Schwefelwasserstoffwasser, wird in den Laboratorien sehr häufig angewandt, hauptsächlich, um verschiedene Metalle aus ihren Salzlösungen in Form von Schwefelmetallen zu fällen, wobei der Wasserstoff in den Salzen an die Stelle des Metalls tritt und hierdurch die dem Salz entsprechende Säure entsteht.

$$\underset{\text{Silbernitrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Salpetersäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Silbersulfid.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S}$$

Der Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure, welche Lakmustinktur weinroth färbt. An der Luft verbrennt er mit wenig leuchtender Flamme zu Wasser und Schwefeligsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{2SO_2}$$

Eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff zersetzt sich an der Luft, indem Sauerstoff an die Stelle des Schwefels tritt, welch' letzterer sich in weissen Flocken absetzt.

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Schwefelwasserstoff. Sauerstoff. Wasser. Schwefel.

In Berührung mit porösen Körpern absorbirt eine Schwefelwasserstofflösung gleichfalls Sauerstoff und bildet Schwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Schwefelwasserstoff. Sauerstoff. Schwefelsäure.

Man hat die Beobachtung gemacht, dass Stoffe nach ihrem Eintauchen in Schwefelwasserstofflösungen nach einiger Zeit in Stücke zerfallen. Diese Wirkung rührt von dem zerstörenden Einfluss der allmälig gebildeten Schwefelsäure her.

Chlor, Brom und Jod zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung der Wasserstoffverbindung des angewandten Metalloids.

Bleisalze werden durch Schwefelwasserstoff in einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid verwandelt, indem sich gleichzeitig die dem Salz entsprechende Säure zurückbildet.

$$Pb''R'' + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = Pb''S + R''H_2.$$

Bleisalz. Schwefelwasserstoff. Bleisulfid. dem Bleisalz entsprechende Säure.

Der Schwefelwasserstoff besitzt den höchst unangenehmen Geruch nach faulen Eiern und ist für die Respiration in hohem Grade schädlich. $^1/_{1200}$ von diesem Gase der Luft beigemengt, reicht hin, um einen Vogel zu tödten, und von $^1/_{100}$ stirbt ein Hund. Doch kann man seine wässrige Lösung ohne Gefahr in grossen Mengen trinken. In der Medizin findet er kaum eine Anwendung; am häufigsten wohl als Bestandtheil gewisser Mineralwässer.

Die Analyse des Schwefelwasserstoffs stellt man gerade wie die der Chlorwasserstoffsäure an; doch bringt man statt des Natriums, welches nur die Hälfte des Wasserstoffs dieser Säure zersetzen würde, ein Stück Zinn in den gekrümmten Theil der Röhre.

Die Analyse ergiebt, dass der Schwefelwasserstoff ein seinem Volum gleiches Volum Wasserstoff enthält,

denn wenn man vom spec. Gew. des Schwefelwasserstoffs 1.1912
abzieht das spec. Gew. des Wasserstoffs 0.0692,
so bleibt 1.1220,
welches ziemlich genau die halbe Dampfdichte des Schwefels bei 1000^0 ist. Zwei Volume Schwefelwasserstoff sind also aus einem Volum Schwefeldampf und zwei Volumen Wasserstoff, die zu zwei Volumen condensirt sind, gebildet. Aus dieser Zusammensetzung, den Volum nach, lassen sich die Gewichtsverhältnisse durch folgende Gleichungen berechnen:

$$1)\ 1.1912 : 0.0692 = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{6.92}{1.1912} = 5.809$$

$$2)\ 1.1912 : 1.122 = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{112.2}{1.1912} = 94.191$$

100 Theile Schwefelwasserstoff enthalten also:

Schwefel	94.191,
Wasserstoff	5.809,
zusammen	100.000.

Doppeltschwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ (Wasserstoffschwefel).
Diese Verbindung erhält man, indem man eine Lösung von Calciumbisulfid tropfenweise in Chlorwasserstoffsäure eingiesst.

$$Ca''S_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2.$$

Calciumbisulfid. Chlorwasserstoffsäure. Calciumchlorid. Doppeltschwefelwasserstoff.

Das Gemenge wird milchich und nach einiger Zeit erscheint der Wasserstoffschwefel als gelbliche, ölartige Flüssigkeit oben schwimmend.

Er hat einen wiedrigen Geruch und bittersüssen Geschmack und zeigt in seinem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyd. Er hält sich nur in Berührung mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffsäure. Mit Wasser zersetzt er sich unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Lässt man umgekehrt Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Calciumbisulfid tropfen, so erhält man nur gewöhnlichen Schwefelwasserstoff und Schwefel, da sich der Doppeltschwefelwasserstoff im Augenblicke seiner Bildung in Berührung mit dem Ueberschuss von Calciumbisulfid weiter zersetzt.

Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Schwefels sind folgende:

der Schwefeligsäureanhydrid SO_2;
der Schwefelsäureanhydrid SO_3 und die Schwefelsäure H_2SO_4;
die Hyposulfite von der Formel $M'_2S_2O_3$, die dem Unterschwefeligsäureanhydrid S_2O_2 und der unterschwefeligen Säure entsprechen, welche beide unbekannt sind;
die Dithionsäure $H_2S_2O_6$;
die Trithionsäure $H_2S_3O_6$;
die Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$;
die Pentathionsäure $H_2S_5O_6$.

Die diesen letzteren vier Säuren entsprechenden Anhydride sind bis jetzt unbekannt.

Schwefeligsäureanhydrid SO_2. Man stellt diesen Körper entweder durch Verbrennen von Schwefel in Sauerstoff oder durch Erhitzen von Schwefel mit einer wenig beständigen Sauerstoffverbindung, z. B. mit Braunstein, dar, oder dadurch, dass man der Schwefelsäure durch Quecksilber oder Kupfer in der Hitze Sauerstoff entzieht.

$$2\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2\right) + Cu'' = \begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\Big\}O_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + SO_2$$

Schwefelsäure. Kupfer. Kupfersulfat. Wasser. Schwefeligsäureanhydrid.

Im Grossen ersetzt man häufig das Metall durch Holzkohle, erhält aber alsdann neben dem Schwefeligsäureanhydrid noch Kohlensäure.

Der Schwefeligsäureanhydrid ist ein farbloses Gas, welches unter gewöhnlichem Druck bei — 10⁰, bei 0⁰ unter einem Druck von zwei Atmosphären, flüssig wird. Ein in die verdampfende Flüssigkeit gesenktes Weingeistthermometer sinkt bis — 60⁰ herunter.

Das specifische Gewicht des Gases ist 2.247, das der Flüssigkeit 1.42.

1 Volum Wasser löst etwa 50 Volume Schwefeligsäureanhydrid auf; die wässrige Lösung wird sehr bald, in Berührung mit Luft, schwefelsäurehaltig.

Aus einer Lösung von Schwefeligsäureanhydrid setzen sich beim Erkalten krystallinische Verbindungen ab. Von diesen sind drei näher beschrieben worden, und zwar die, welche die Formel $SO_2 + 14H_2O$, $SO_2 + 9H_2O$ und $SO_2 + H_2O$ haben; diese letztere könnte man als die normale schwefelige Säure betrachten und ihr die rationelle Formel

$\left.\begin{matrix}SO'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ beilegen; doch ist es wahrscheinlicher, dass das in ihr enthaltene Wasser nur Krystallwasser ist.

Der Schwefeligsäureanhydrid hat einen stechenden Geruch und reizt beim Einathmen zum Husten; er brennt weder selbst, noch unterhält er die Verbrennung. In Gegenwart von Platinschwamm verbindet er sich direkt mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Schwefeligsäure-anhydrid.}}{2SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Schwefelsäure-anhydrid.}}{2SO_3}$$

Schwefeligsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung von Schwefel, indem Wasser und Pentathionsäure entstehen.

$$\underset{\text{Schwefeligsäure-anhydrid.}}{4SO_2} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}S\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Schwefel.}}{\left.\begin{matrix}S \\ S\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Pentathion-säure.}}{\left(\left.\begin{matrix}S_5O_4'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)}$$

Der Schwefeligsäureanhydrid ist ein sehr starkes Reductionsmittel, indem er Körpern, die den Sauerstoff nur schwach gebunden enthalten, diesen entzieht.

In Gegenwart von Wasser entzieht er auch den Chlor-, Brom- und Jodhaltigen Verbindungen ihr Chlor, Brom und Jod, indem der Schwefeligsäureanhydrid sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt, während dessen Wasserstoff mit dem Chlor, Brom oder Jod zu der entsprechenden Wasserstoffsäure zusammentritt.

Der Schwefeligsäureanhydrid entfärbt Pflanzenstoffe. Diese Eigenschaft hat man in den Gewerben zum Bleichen von Seide, Garn, Stroh- und Korbgeflechten, sowie zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus leinenen Zeugen nutzbar gemacht. Das Bleichen mit Schwefeligsäureanhydrid beruht meistens darauf, dass derselbe mit vielen Farbstoffen farblose Verbindungen eingeht, ohne die Farbe zu zerstören. Man braucht daher die auf diese Weise entfärbten Körper nur mit einer Base zu behandeln, um ihnen entweder ihre ursprüngliche Farbe wiederzugeben oder wenigstens die Färbung, welche der Körper in Berührung mit der Base angenommen haben würde.

Schwefeligsäureanhydrid verbindet sich im direkten Sonnenlicht mit einem gleichen Raumtheil Chlor, indem sich das Volum des Gasgemenges um die Hälfte vermindert.

Die entstandene Verbindung hat die Formel SO_2Cl_2. Früher nannte man sie Chlorschwefelsäure, sie muss aber als Sulfuryl-

chlorid bezeichnet werden. Dieser Name erinnert an die Eigenschaft des Körpers, in Gegenwart von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure überzugehen.

$$\underset{\text{Sulfurylchlorid.}}{SO_2Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)}$$

Jod wirkt in ähnlicher Weise auf Schwefeligsäureanhydrid, indem eine, mit den vorhergehenden in ihren Eigenschaften ähnliche Verbindung von der Formel SO_2J_2 entsteht.

Um die Zusammensetzung des Schwefeligsäureanhydrids zu ermitteln, verbrennt man einen Ueberschuss von Schwefel in einem bekannten Volum Sauerstoff, und beobachtet hierbei, dass der gebildete Schwefeligsäureanhydrid dasselbe Volum wie der zu seiner Verbrennung nöthige Sauerstoff einnimmt.

Wenn man von dem specifischen Gewicht des Schwefeligsäureanhydrids 2.247
abzieht das specifische Gewicht des Sauerstoffs 1.105,
so bleibt 1.142,
eine Zahl, die der Dampfdichte des Schwefeldampfes bei 1000° sehr nahe kommt; 2 Vol. Schwefeligsäureanhydrid enthalten also 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Schwefeldampf, die mit einer Contraction von $1/3$ mit einander verbunden sind.

Nach Kenntniss dieser volumetrischen Zusammensetzung lässt sich leicht die Zusammensetzung dem Gewichte nach berechnen.

Der Schwefeligsäureanhydrid wird in der Medizin nicht angewandt.

Schwefelsäure $\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2$. Diese Säure wird fabrikmässig in der Weise dargestellt, dass man in grossen Bleikammern Salpetersäure, Wasser und Luft gleichzeitig auf Schwefeligsäureanhydrid einwirken lässt, den man durch direkte Verbrennung des Schwefels erhalten hat.

Schwefeligsäureanhydrid und Salpetersäure wandeln sich gegenseitig in Schwefelsäure und Untersalpetersäure um. Das Wasser zerlegt die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd. Das Stickstoffoxyd absorbirt von neuem Sauerstoff unter Bildung von Untersalpetersäure; schliesslich ist die Gesammtheit der zersetzten Salpetersäure wieder zurückgebildet und der Kreis der vorher erwähnten Reactionen beginnt von neuem; und man könnte dieselben unbegrenzt lange fortsetzen, wenn es möglich wäre, die Verluste zu vermeiden, von denen jede Darstellung im Grossen begleitet ist.

Folgende Gleichungen sollen die erwähnten Vorgänge verdeutlichen:

$$1)\quad SO_2 + 2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 + 2NO_2$$

Schwefeligsäure-anhydrid. Salpetersäure. Schwefelsäure. Untersalpetersäure.

$$2)\quad 3NO_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = 2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + NO$$

Untersalpetersäure. Wasser. Salpetersäure. Stickstoffoxyd.

$$3)\quad 2NO + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2NO_2$$

Stickstoffoxyd. Sauerstoff. Untersalpetersäure.

Da man Wasser im Ueberschuss anwenden muss, um eine gute Ausbeute zu bekommen, so ist die aus den Bleikammern kommende Schwefelsäure stets sehr verdünnt. Man dampft sie zunächst in Bleiretorten ein, bis sie ein specifisches Gewicht von höchstens 1.79 hat und beendet dann die Concentration in Glas- oder Platingefässen.

Im Kleinen lässt sich die Schwefelsäure durch Kochen von Schwefel und Salpetersäure darstellen.

$$\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\} + 4\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2\right) + 4NO$$

Schwefel. Salpetersäure. Schwefelsäure. Stickoxyd.

Die Schwefelsäure ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 15° ein specifisches Gewicht von 1.848 hat, sie siedet bei 325° und erstarrt bei — 35° zu regelmässigen, sechsseitigen Prismen; sie ist farb- und geruchlos, von stark saurem Geschmack und zerstört die Haut.

Die Schwefelsäure verbindet sich mit Wasser direkt unter starker Wärmeentbindung und Contraction; man erhält je nach der angewandten Wassermenge die beiden Hydrate

$$\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 + aq \text{ und } \begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 + 2aq.$$

Es ist nicht möglich, den Wasserstoff des mit der Schwefelsäure verbundenen Wassers durch Metalle zu ersetzen. Man darf daher annehmen, dass das Wasser hier eine dem Krystallwasser ähnliche Rolle spielt. Das erste dieser Hydrate ist krystallinisch. Dass das zweite Hydrat ebenfalls eine ausgesprochene Verbindung ist, erkennt man an dem Umstande, dass man beim Zusammenbringen von Schwefelsäure und Wasser in dem Verhältniss von einem Molekül Säure auf zwei Moleküle Wasser das Contractionsmaximum erreicht.

Die Schwefelsäure hat eine so grosse Verwandtschaft zum Wasser, dass sie aus dem in organischen Substanzen enthaltenen Sauerstoff und Wasserstoff Wasser bildet und Kohle abscheidet.

Sie ist eine starke Säure und zersetzt die meisten Salze anderer Säuren, indem letztere frei werden, dagegen werden die Sulfate in der Hitze durch Phosphor-, Bor- und Kieselsäure zersetzt, da diese letzteren Säuren in hohem Grade feuerbeständig sind.

Die Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen; die einen, die neutralen, werden durch die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ R'_2 \end{matrix}\right\} O_2$ dargestellt, während den anderen, den sauren, die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ R' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ zukommt.*)

Bei der Analyse der Schwefelsäure verfährt man folgendermaassen:

1) Man bringt einen Ueberschuss von Schwefelsäure mit einem bekannten Gewicht Bariumoxyd (Baryt) zusammen; es entsteht Bariumsulfat und Wasser.

$$\underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Bariumoxyd.}}{Ba''O} = \underset{\text{Bariumsulfat.}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Ba'' \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Um das Wasser und den Ueberschuss der Säure zu entfernen, verdampft man und wiegt das Bariumsulfat. Nennt man P das Gewicht dieses Salzes und p das Gewicht des im angewandten Baryt vorhandenen Bariums (da man die Zusammensetzung des Baryts als bekannt voraussetzt), so erfährt man durch die Proportion

$$P : p = 100 : x$$

das Gewicht des in 100 Theilen Bariumsulfat enthaltenen Bariums.

2) Man bringt ein bekanntes Gewicht Schwefel q in einem kleinen Kolben mit einem Ueberschuss von Salpetersäure zusammen und erwärmt, indem man durch einen auf dem Kolben angebrachten Kühler die gebildeten Dämpfe condensirt und beständig zurückfliessen lässt. Nach vollständiger Lösung des Schwefels unterbricht man den Versuch und fällt den Inhalt des Ballons mit Bariumchlorid, wobei die Schwefelsäure vollständig in unlösliches Bariumsulfat umgewandelt wird nach der Gleichung:

---

*) Unter R' ein einwerthiges positives Radikal verstanden.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Schwefelsäure. Bariumchlorid. Bariumsulfat. Chlorwasserstoffsäure.

Man sammelt dieses Salz auf ein Filter, wascht, trocknet und wiegt es; sein Gawicht sei P' und p' das Gewicht des in ihm enthaltenen Bariums. $P'-p'$ ist alsdann das Gewicht des Schwefels und das des Sauerstoffs zusammengenommen. Zieht man von diesem das Gewicht des Schwefels q ab, so ergiebt die Differenz das Gewicht des Sauerstoffs. Auf diese Weise findet man, dass 100 Theile Bariumsulfat enthalten:

Barium	58.79,
Schwefel	13.74,
Sauerstoff	27.47,
	100.00.

3) Man fällt ein bekanntes Gewicht concentrirter Schwefelsäure durch Bariumchlorid und wiegt das entstandene Bariumsulfat. Mit Hülfe dieses Gewichts berechnet man das Gewicht des im Salze enthaltenen Sauerstoffs und Schwefels; da sämmtlicher Schwefel und Sauerstoff als Schwefelsäure vorhanden sind, so braucht man nur die Summe ihrer Gewichte von dem der Säure abzuziehen, um die in der Säure vorhandene Wasserstoffmenge zu finden. Mit Hülfe dreier Proportionen berechnet man nun aus der gefundenen Zusammensetzung die Zusammensetzung auf 100 Theile.

In der Medizin wird die Schwefelsäure in sehr verdünntem Zustande gegen innerliche Blutungen angewandt; äusserlich bedient man sich ihrer zu reizenden Fussbädern oder auch als Aetzmittel.

Nordhäuser Schwefelsäure oder **Nordhäuser Vitriolöl** $\left.\begin{matrix}SO_2''\\ \\SO_2''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OH\\O\\OH.\end{matrix}$

Durch Glühen von möglichst trocknem Ferrosulfat (Eisenvitriol) in geschlossenen Gefässen bildet sich Eisenoxyd unter Entwickelung von Schwefeligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid.

$$2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\right) = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

Ferrosulfat. Eisensesquioxyd. Schwefeligsäureanhydrid. Schwefelsäureanhydrid.

Der Schwefelsäureanhydrid wird in Kesseln aufgefangen, die mit gewöhnlicher Schwefelsäure angefüllt sind; mit dieser verbindet er sich alsdann zu der sogenannten N o r d h ä u s e r S c h w e f e l s ä u r e.

$$SO_3 + SO_2''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}SO_2''\}OH\\ \quad O\\ SO_2''\}OH\end{matrix}$$

Schwefelsäureanhydrid. Schwefelsäure. Nordhäuser Schwefelsäure.

Diese Säure ist stärker als die gewöhnliche Säure; sie raucht an der Luft, daher auch rauchende Schwefelsäure genannt. Bei etwa 30⁰ zersetzt sie sich in Schwefelsäureanhydrid, der entweicht, und in Schwefelsäure, die zurückbleibt.

Erhitzt man die sauren Sulfate, so gehen sie unter Wasserverlust in neutrale Bisulfate (neutrale Salze der Nordhäuser Schwefelsäure) über.

$$2\left(SO_2\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}\right) = \begin{matrix}SO_2''\}ONa\\ \quad O\\ SO_2''\}ONa\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Saures Natriumsulfat. Neutrales Natriumbisulfat. Wasser.

Diese Salze zersetzen sich bei noch höherer Temperatur in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid.

$$\begin{matrix}SO_2''\}ONa\\ \quad O\\ SO_2''\}ONa\end{matrix} = SO_2\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + SO_3$$

Neutrales Natriumbisulfat. Neutrales Natriumsulfat. Schwefelsäureanhydrid.

Nordhäuser Schwefelsäure löst Indigo mit grösserer Leichtigkeit als gewöhnliche. Mit einem Ueberschuss von Basen giebt sie neutrale Sulfate. Ihre Zusammensetzung ermittelt man auf demselben Wege, den man bei der gewöhnlichen Schwefelsäure eingeschlagen hat, indem man sie in das Bariumsulfat verwandelt.

Schwefelsäureanhydrid SO_3. Man stellt diese Verbindung entweder durch gelindes Erwärmen rauchender Schwefelsäure, oder durch Glühen eines Bisulfats, oder durch Ueberleiten eines Gemenges von Schwefeligsäureanhydrid und Sauerstoff über gelinde erwärmten Platinschwamm dar.

Der Schwefelsäureanhydrid bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 25⁰ schmelzen und sich bei 35⁰ verflüchtigen. Er hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser. Baryt verbrennt in seinem Dampf zu Bariumsulfat.

$$SO_3 + Ba''O = Ba''O.SO_3$$

Schwefelsäureanhydrid. Baryt. Bariumsulfat.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, fällt man die durch Vereinigung mit Wasser entstandene Säure durch Barium-

chlorid. Aus dem Gewichte des erhaltenen Bariumsulfats berechnet man die Menge des in demselben enthaltenen Schwefels, dessen Gewicht man nur von dem Gewicht des angewandten Schwefelsäureanhydrids abzuziehen braucht, um die in dieser Verbindung enthaltene Sauerstoffmenge zu erfahren.

Reihe der Thionsäuren. Diese Reihe enthält vier Säuren, deren Anhydride unbekannt sind. Dieses sind:

die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure $H_2S_2O_6$, deren Anhydrid S_2O_5 sein würde;

die Trithionsäure oder einfach geschwefelte Unterschwefelsäure $H_2S_3O_6$, deren Anhydrid S_3O_5 sein würde.

die Tetrathionsäure oder zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure $H_2S_4O_6$, deren Anhydrid S_4O_5 sein würde;

die Pentathionsäure oder dreifach geschwefelte Unterschwefelsäure, $H_2S_5O_6$, deren Anhydrid S_5O_5 sein würde.

Wie man sieht, enthalten diese vier Säuren alle dieselbe Menge Sauerstoff und sind unter sich nur durch die Menge des in ihnen enthaltenen Schwefels unterschieden. Jedes Glied dieser Reihe enthält ein Atom Schwefel mehr als das vorhergehende und ein Atom weniger als das folgende.

Dithionsäure S_2H_2O. Beim Durchleiten eines Stromes von Schwefeligsäureanhydrid durch Wasser, in welchem fein pulverisirtes Mangansuperoxyd suspendirt ist, entsteht ein Gemenge von Mangansulfat und Mangandithionat.

$$SO_2 + MnO_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Mn''\end{matrix}\right\}O_2$$

Schwefeligsäureanhydrid. Mangansuperoxyd. Mangansulfat.

$$2SO_2 + MnO_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4''\\Mn''\end{matrix}\right\}O_2$$

Schwefelsäureanhydrid. Mangansuperoxyd. Mangandithionat.

In die Lösung dieser beiden Salze bringt man einen Ueberschuss von Bariumhydrat, welches das Mangan als Minimumhydrat fällt, indem Bariumsulfat und Bariumdithionat entstehen.

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\Mn''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Mn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Mangansulfat. Bariumhydrat. Bariumsulfat. Manganohydrat.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4''\\Mn''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Mn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Mangandithionat. Bariumhydrat. Bariumdithionat. Manganohydrat.

Das unlösliche Bariumsulfat fällt mit dem Manganohydrat nieder und das Filtrat enthält nur noch Bariumdithionat; man concentrirt es und fügt tropfenweise, so lange noch ein Niederschlag entsteht, Schwefelsäure hinzu; es entsteht so Bariumsulfat und die Dithionsäure wird in Freiheit gesetzt.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Bariumdithionat. Schwefelsäure. Bariumsulfat. Dithionsäure.

Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und im luftleeren Raum concentrirt, bis sie ein specifisches Gewicht von 1.347 hat.

Die Dithionate spalten sich in der Glühhitze in Schwefeligsäureanhydrid und Sulfate.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 = SO_2 + \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2$$

Bariumdithionat. Schwefeligsäureanhydrid. Bariumsulfat.

Trithionsäure $\left.\begin{matrix}S_3O_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Digerirt man während mehrerer Tage eine Lösung von Bariumbisulfit und Schwefelblumen bei einer Temperatur von 30°, so bildet sich Bariumtrithionat, dessen Trithionsäure man durch Schwefelsäure, ähnlich wie dies bei der Dithionsäure erwähnt wurde, in Freiheit setzen kann.

Tetrathionsäure $\left.\begin{matrix}S_4O_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Säure stellt man dar, indem man so lange Jod zu einer Lösung von Bariumhyposulfit zusetzt, bis die Lösung eine dauernde Färbung angenommen hat und nachher das gebildete Bariumtetrathionat durch Schwefelsäure zersetzt. Die Bildung des Bariumtetrathionats wird durch die Gleichung

$$2\left(\left.\begin{matrix}S_2O''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} = Ba''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}S_4O_4''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2$$

Bariumhyposulfid. Jod. Bariumjodid. Bariumtetrathionat.

versinnlicht.

Pentathionsäure $\left.\begin{matrix}S_5O_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Lässt man ein Gemenge von Schwefeligsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff durch Wasser strömen, so scheidet sich Schwefel ab, während die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen bekommt, das man ihr durch Schütteln mit Kupferdrehspähnen benehmen kann; darauf sättigt man sie in der Kälte mit Barium-

carbonat und filtrirt. Sie enthält alsdann das Bariumpentathionat in Lösung, aus welcher man durch Schwefelsäure gerade wie in den vorhergehenden Fällen die Pentathionsäure darstellt. Die Bildung der Pentathionsäure bei dieser Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right) + 4SO_2 = S_5O_4''\Big\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}$$

Schwefelwasserstoffsäure. Schwefeligsäureanhydrid. Pentathionsäure. Wasser. Schwefel.

Hyposulfite. Ausser den vorher erwähnten Säuren giebt es noch eine unter dem Namen der Hyposulfite bekannte Reihe von Salzen, die der allgemeinen Formel $M'_2S_2O_3$ entsprechen. Die Säure $H_2S_2O_3$ und deren Anhydrid S_2O_2, die diesen Salzen entsprechen, sind unbekannt. Wenn dieser Anhydrid existirte und der Pentathionsäureanhydrid S_5O_5 ebenfalls, so würden diese beiden Körper polymer sein.

Das Natriumhyposulfit wird dargestellt, indem man Schwefel mit neutralem Natriumsulfit kocht, filtrirt und krystallisiren lässt.

$$2\left(\begin{matrix}SO''\\Na_2\end{matrix}\Big\}O_2\right) + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}S_2O''\\Na_2\end{matrix}\Big\}O_2\right)$$

Natriumsulfit. Schwefel. Natriumhyposulfit.

Das Natriumhyposulfit wird in den Gewerben häufig angewandt. Die Photographen machen die Eigenschaft seiner wässrigen Lösung, in Wasser unlösliche Silbersalze zu lösen, nutzbar. Auch in den Secirsälen bedient man sich desselben zur Injection und Conservirung der Leichen.

Selen $\begin{matrix}Se\\Se\end{matrix}\Big\}$

Atomgewicht = 79.50. Molekulargewicht = 159.00.

Das Selen wird aus den metallischen Selenverbindungen dargestellt. Man erhitzt dieselben mit Kaliumnitrat, welches Salz als energisches Oxidationsmittel das Selen in Kaliumseleniat umwandelt; dann kocht man die Lösung dieses Salzes mit Salzsäure; es entsteht zuerst freie Selensäure, die dann durch Reduction in selenige Säure übergeht.

$$1)\quad \begin{matrix}SeO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}SeO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2$$

Kaliumseleniat. Chlorwasserstoffsäure. Kaliumchlorid. Selensäure.

$$2)\ \left.\begin{matrix}SeO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SeO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Selensäure. Chlorwasserstoffsäure. Chlor. Wasser. selenige Säure.

Dann leitet man einen Strom Schwefeligsäureanhydrid durch die Lösung dieser Säure. Dieser bemächtigt sich des Sauerstoffs der selenigen Säure und das in Freiheit gesetzte Selen fällt als rothes Pulver nieder. Dieses wird aufgesammelt und durch Schmelzen zu Stangen vereinigt.

$$2\left(\left.\begin{matrix}SeO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 4SO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

selenige Säure. Schwefeligsäureanhydrid. Wasser.

$$= 4\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}Se\\Se\end{matrix}\right\}$$

Schwefelsäure. Selen.

Das geschmolzene und erkaltete Selen erscheint als eine schwarze, spröde Masse von muscheligem Bruch und einem specifischen Gewicht von 4.8. Erhitzt man es auf 97^0, so steigt seine Temperatur auf einmal bedeutend höher. In einem Versuche wurde ein Steigen des Thermometers bis zu 230^0 bemerkt. Während diese Wärmemenge frei wird, verändert sich das Metalloid in seinem äusseren Ansehen; es erhält einen körnigen, dem Eisen ähnlichen Bruch, lässt sich unter dem Hammer abplatten und behält dessen Eindruck; es leitet in diesem Falle auch die Wärme besser als in seiner glasigen Modification. Das glasige Selen verhält sich also zum Selen, welches Wärme verloren hat, wie der weiche Schwefel zum harten Schwefel. Regnault, dem man die Beobachtung dieser Erscheinung verdankt, hat gefunden, dass das Selen, welches man durch Fällen erhält, in der glasigen Modification erscheint. Gerade wie der Schwefel kommt das Selen auch in zwei allotropischen Zuständen vor. Deville hat die Beobachtung gemacht, dass es nach dem plötzlichen Erkalten in Benzol unlöslich wird, obwohl es vorher darin löslich war.

Das Selen äussert dieselbe Art der Verwandtschaft wie der Schwefel, nur in etwas geringerem Grade; es verbrennt an der Luft zu Selenigsäureanhydrid.

Verbindungen des Selens mit den vorher betrachteten Körpern.

Verbindung mit Wasserstoff.

Selenwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se$. Die Selenwasserstoffsäure ist ein Gas; man erhält sie durch Behandeln einer Metallverbindung des Selens mit Chlorwasserstoffsäure. Ihre Eigenschaften sind denen der Schwefelwasserstoffsäure ähnlich; ihr Geruch erinnert an den der faulen Rettige.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Man kennt zwei sauerstoffhaltige Verbindungen des Selens, die selenige Säure $\left.\begin{matrix}SeO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und die Selensäure $\left.\begin{matrix}SeO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Der der ersten dieser Säuren entsprechende Anhydrid SeO_2 ist bekannt, während der Anhydrid der zweiten dieser Säuren von der Formel SeO_3 bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist.

Verbindungen des Selens mit dem Schwefel.

Der Schwefel bildet mit dem Selen die Verbindungen SeS_2 uud SeS_3, die dem Selenigsäure- resp. dem Selensäureanhydrid entsprechen. Der erste dieser Körper entsteht bei der Fällung der selenigen Säure durch Schwefelwasserstoff; der zweite durch direkte Verbindung des Schwefels mit dem Selen.

Tellur $\left.\begin{matrix}Te\\Te\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 129. Molekulargewicht = 258.

Zur Darstellung des Tellurs glüht man dessen Wismuthverbindung mit Kaliumcarbonat und erschöpft das Produkt mit Wasser; dieses löst das gebildete Kaliumtellurid auf. Die Lösung zersetzt sich sehr bald an der Luft unter Abscheidung von freiem Tellur.

In seinen physikalischen Eigenschaften, seinem Glanze, seinem Aussehen und seinem specifischen Gewicht, welches 6.26 beträgt, kommt das Tellur den Metallen sehr nahe; seine Verwandtschaft äussert sich in ähnlicher Weise, wie die des Schwefels und des Selens.

Mit Wasserstoff bildet das Tellur eine Verbindung $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$, die Tellurwasserstoffsäure, die ein Gas ist. Diese Verbindung, welche in ihren Eigenschaften denen des Schwefel- und Selenwasserstoffs nahe kommt, stellt man durch Behandeln eines Tellurids mit Chlorwasserstoffsäure dar.

Mit Sauerstoff bildet das Tellur zwei Verbindungen: die tellurige Säure $\left.\begin{matrix}TeO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und die Tellursäure $\left.\begin{matrix}TeO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, deren Anhydride TeO_2 und TeO_3 bekannt sind. Mit Schwefel verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen. Man erhält die Verbindung TeS_2 oder TeS_3, je nachdem man die tellurige Säure oder die Tellursäure durch Schwefelwasserstoff fällt.

Endlich bildet das Tellur noch eine wenig charakteristische Verbindung mit dem Selen.*)

Allgemeine Bemerkungen über die zweiatomigen Metalloide.

Als zweiatomige Elemente können sich der Sauerstoff, der Schwefel, das Selen und das Tellur mit allen einatomigen Metalloiden zu Verbindungen von der allgemeinen Formel $R''X'_2$ verbinden, wo R'' eines dieser vier Metalloide und X' ein beliebiges einatomiges Radikal darstellt.

Wir wissen ferner, dass sich die mehratomigen Radikale in den Molekülen unbegrenzt anhäufen können, ohne sich jemals vollständig zu sättigen. Gewöhnlich bilden mehrere mehrwerthige Atome eine Gruppe, deren Atomigkeit gleich ist: Der Summe der Sättigungscapacitäten aller Atome minus der mit 2 multiplicirten um 1 verminderten Anzahl der vorhandenen Atome. So würde eine Gruppe von fünf dreiatomigen Atomen eine Atomigkeit haben, die $(5 \times 3) - (4 \times 2) = 7$ ist.

Aus diesem Gesetze folgt, dass die zweiatomigen Radikale bei ihrer Anhäufung in den Molekülen Gruppen bilden, deren Sättigungscapacität stets $= 2$ ist. Es wird in der That R''_2 eine Werthigkeit von $2 \times 2 - 2 = 2$, R''_3 eine solche von $(2 \times 3) - (2 \times 2) = 2$ haben, etc.

---

*) Das Tellursulfid ist mit dem Antimonsulfid isomorph; die Tellursäure bildet mit den zweiatomigen Metallen weder Alaune noch Salze mit 7 Molekülen Wasser. Diese Eigenschaften entfernen das Tellur aus der Gruppe des Schwefels und nähern es der Gruppe des Antimons.

Zwei einwerthige Atome müssen sich also nicht blos mit einem, sondern auch mit 2, 3, 4 ... *n* zweiwerthigen Atomen vereinigen können. Eine Grenze für die Anhäufung dieser letzteren ist bloss durch die Beständigkeit der entstehenden Verbindungen gegeben und hängt von der Verwandtschaftsgrösse der sich unter einander verbindenden Elemente ab.

So sind theoretisch alle in der folgenden Tabelle aufgezählten Verbindungen möglich:

Sauerstoffhaltige Verbindungen.

H_2O	Cl_2O	Br_2O	J_2O	Fl_2O	X'_2O
H_2O_2	Cl_2O_2	Br_2O_2	J_2O_2	Fl_2O_2	X'_2O_2
H_2O_3	Cl_2O_3	Br_2O_3	J_2O_3	Fl_2O_3	X'_2O_3
H_2O_4	Cl_2O_4	Br_2O_4	J_2O_4	Fl_2O_4	X'_2O_4
H_2O_5	Cl_2O_5	Br_2O_5	J_2O_5	Fl_2O_5	X'_2O_5
H_2O_6	Cl_2O_6	Br_2O_6	J_2O_6	Fl_2O_6	X'_2S_6
H_2O_7	Cl_2O_7	Br_2O_7	J_2O_7	Fl_2O_7	X'_2O_7
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
H_2O_n	Cl_2O_n	Br_2O_n	J_2O_n	Fl_2O_n	X'_2O_n

Schwefelhaltige Verbindungen.

H_2S	Cl_2S	Br_2S	J_2S	Fl_2S	X'_2S
H_2S_2	Cl_2S_2	Br_2S_2	J_2S_2	Fl_2S_2	X'_2S_2
H_2S_3	Cl_2S_3	Br_2S_3	J_2S_3	Fl_2S_3	X'_2S_3
H_2S_4	Cl_2S_4	Br_2S_4	J_2S_4	Fl_2S_4	X'_2S_4
H_2S_5	Cl_2S_5	Br_2S_5	J_2S_5	Fl_2S_5	X'_2S_5
H_2S_6	Cl_2S_6	Br_2S_6	J_2S_6	Fl_2S_6	X'_2S_6
H_2S_7	Cl_2S_7	Br_2S_7	J_2S_7	Fl_2S_7	X'_2S_7
...	...	...	...	...	...
..	...	...	...	...	...
H_2S_n	Cl_2S_n	Br_2S_n	J_2S_n	Fl_2S_n	X'_2S_n

Selenhaltige Verbindungen.

H_2Se	Cl_2Se	Br_2Se	J_2Se	Fl_2Se	X'_2Se
H_2Se_2	Cl_2Se_2	Br_2Se_2	J_2Se_2	Fl_2Se_2	X'_2Se_2
H_2Se_3	Cl_2Se_3	Br_2Se_3	J_2Se_3	Fl_2Se_3	X'_2Se_3
H_2Se_4	Cl_2Se_4	Br_2Se_4	J_2Se_4	Fl_2Se_4	X'_2Se_4
H_2Se_5	Cl_2Se_5	Br_2Se_5	J_2Se_5	Fl_2Se_5	X'_2Se_5
H_2Se_6	Cl_2Se_6	Br_2Se_6	J_2Se_6	Fl_2Se_6	X'_2Se_6
H_2Se_7	Cl_2Se_7	Br_2Se_4	J_2Se_7	Fl_2Se_7	X'_2Se_7
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
H_2Se_n	Cl_2Se_n	Br_2Se_n	J_2Se_n	Fl_2Se_n	X'_2Se_n

Tellurverbindungen.

H_2Te	Cl_2Te	Br_2Te	J_2Te	Fl_2Te	X'_2Te
H_2Te_2	Cl_2Te_2	Br_2Te_2	J_2Te_2	Fl_2Te_2	X'_2Te_2
H_2Te_3	Cl_2Te_3	Br_2Te_3	J_2Te_3	Fl_2Te_3	X'_2Te_3
H_2Te_4	Cl_2Te_4	Br_2Te_4	J_2Te_4	Fl_2Te_4	X'_2Te_4
H_2Te_5	Cl_2Te_5	Br_2Te_5	J_2Te_5	Fl_2Te_5	X'_2Te_5
H_2Te_6	Cl_2Te_6	Br_2Te_6	J_2Te_6	Fl_2Te_6	X'_2Te_6
H_2Te_7	Cl_2Te_7	Br_2Te_7	J_2Te_7	Fl_2Te_7	X'_2Te_7
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
H_2Te_n	Cl_2Te_n	Br_2Te_n	J_2Te_n	Fl_2Te_n	X'_2Te_n

In der That existiren nicht alle diese Verbindungen. Dies mag darin seinen Grund haben, dass die Verwandtschaft des Sauerstoffs und der ihm ähnlichen Elemente zum Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod und Fluor zu gering ist, um eine so bedeutende Anhäufung mehratomiger Radikale in ein und demselben Molekül zuzulassen, oder darin, dass solche Körper zwar möglich, aber noch nicht entdeckt sind. Beide Annahmen lassen sich machen, wenn man nur für *n* einen nicht zu hohen Werth annimmt.

Im Folgenden stellen wir aus den soeben erwähnten Reihen die wirklich bekannten Verbindungen zusammen:

Sauerstoffhaltige Verbindungen.

Wasser H_2O.

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O.

Wahrscheinl. Chlorbioxyd Cl_2O_2.

Chlorigsäureanhydrid Cl_2O_3.

Chlorperoxyd ClO_2.

Unterbromigsäureanhydrid Br_2O.

Jodsäureanhydrid J_2O_5.

Zu diesen Körpern muss man den Chlorsäureanhydrid Cl_2O_5, den Bromsäureanhydrid Br_2O_5, den Ueberchlorsäureanhydrid Cl_2O_7, den Ueberbromsäureanhydrid Br_2O_7, den Ueberjodsäureanhydrid J_2O_7 hinzurechnen, die zwar selbst alle noch unbekannt sind, deren entsprechende Säuren man aber kennt.

Schwefelhaltige Verbindungen.

Schwefelwasserstoffsäure H_2S.

Doppelschwefelwasserstoff H_2S_2.

Schwefelbichlorid Cl_2S.

Schwefelprotochlorid Cl_2S_2.

Selenhaltige Verbindungen.

Selenwasserstoffsäure H_2Se. Selenchlorid Cl_2Se.

Tellurhaltige Verbindungen.

Tellurwasserstoffsäure H_2Te. Tellurbromid Br_2Te.
Tellurchlorid $TeCl_2$. Tellurjodid J_2Te.

Es giebt auch Verbindungen des Schwefels, Selens mit dem Brom und Jod, doch sind dieselben wenig bekannt.

Bis jetzt haben wir den Sauerstoff, den Schwefel, das Selen und Tellur als zweiatomige Elemente angenommen; dies hat in dem Umstande seine Berechtigung, dass diese Metalloide in den meisten Fällen bivalent auftreten; doch verhalten sich die erwähnten Körper in einigen seltenen Fällen tetravelent, und zwar in den drei Chloriden SCl_4, $SeCl_4$ und $TeCl_4$ und im Silbersuboxyd Ag_4O etc.

Die zweiatomigen Metalloide können sich auch unter sich verbinden; doch wollen wir uns bei den theoretisch möglichen Verbindungen nicht weiter aufhalten, da deren Zahl selbstverständlich unbegrenzt ist.

Der Schwefel, das Selen, das Tellur treten zu sauerstoffhaltigen Säuren zusammen, deren Anhydride, der Schwefeligsäureanhydrid SO_2, der Selenigsäureanhydrid SeO_2, der Tellurigsäureanhydrid TeO_2, der Schwefelsäureanhydrid SO_3, der Selensäureanhydrid (unbekannt) SeO_3 und der Tellursäureanhydrid TeO_3 sind.

Ausserdem giebt es beim Schwefel eine Reihe von Säuren, deren Anhydride unbekannt sind und für welche man in der Selen- und Tellurreihe noch keine entsprechenden Glieder gefunden hat; es sind dies:

1) die unterschwefelige Säure . . $SO_2''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ oder genauer die metallischen Hyposulphite, da die Säure selbst nicht beständig ist.

2) die Dithionsäure . . . . $S_2O_4''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

3) die Trithionsäure . . . . $S_3O_4''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

4) die Tetrathionsäure . . . . . . $S_4O_4''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

5) die Pentathionsäure . . . . . $S_5O_4''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

Gelingt es einmal, den Anhydrid der unterschwefeligen Säure und denjenigen der Pentathionsäure darzustellen, so werden diese Körper polymer sein, indem dem ersteren die Formel S_2O_2, dem letzteren die Formel S_5O_5 zukommt.

Wie wir bereits gesehen haben, geht das Selen und das Tellur mit dem Schwefel Verbindungen ein, die deren Sauerstoffverbindungen entsprechen.

Dritte Gruppe: Dreiatomige Metalloide.

Bor $\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}$?

Atomgewicht = 11. Molekulargewicht unbekannt.

Zur Darstellung des Bors kann man sich dreier verschiedener Methoden bedienen, wovon jede dieses Element mit verschiedenen Eigenschaften begabt erhalten lässt:

1) Man zersetzt Borsäureanhydrid in der Glühhitze durch Natrium und erschöpft die Masse mit Wasser, welches man mit Salzsäure angesäuert hat.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid.}}{2B_2O_3} + \underset{\text{Natrium.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Natriumborat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}B'''\\Na_3\end{matrix}\right\}O_3\right)} + \underset{\text{Bor.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}}$$

Das so erhaltnne Bor ist *amorph* und von bräunlicher Farbe.

2) Man leitet einen Strom von Borchlorid über geschmolzenes Aluminium; es entsteht Aluminiumchlorid, welches sich verflüchtigt, und Bor, das sich in Ueberschuss von Aluminium auflöst.

$$\underset{\text{Aluminium.}}{2Al} + \underset{\text{Borchlorid.}}{2B'''Cl_3} = \underset{\text{Aluminiumchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Al_2\\Cl_6\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bor.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}}$$

Durch die ununterbrochene Verflüchtigung des Aluminiums und das stete Hinzukommen von Bor, wird das Lösungsmittel übersättigt, das Bor setzt sich alsdann in demselben in bräunlichen, undurchsichtigen, hexagonalen Prismen ab; diese letzteren reinigt man durch Kochen mit Salzsäure, welche Säure das Aluminium auflöst. Diese Modification des Bors hat man *graphitartiges Bor* genannt, um durch

den Namen an gewisse Aehnlichkeiten zu erinnern, die man zwischen diesem und dem Graphit zu bemerken geglaubt hat. (Siehe hierüber Kohlenstoff.)

3) Man glüht Borsäureanhydrid mit Aluminium; es bildet sich Aluminiumoxyd und Bor.

$$2Al + B_2O_3 = Al_2O_3 + \left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}$$

Aluminium. Borsäure-anhydrid. Aluminium-oxyd. Bor.

Um das so dargestellte Bor zu reinigen, kocht man es zuerst mit einer Lösung von Kaliumhydrat, dann mit Salzsäure und trennt es hierauf mechanisch von dem ihm beigemengten Aluminiumoxyd.

In diesem Falle ist das Bor durchsichtig, gelblich und bildet Prismen mit quadratischer Basis. Diese Krystalle haben ein spec. Gewicht von 2.68 und sind fast so hart und lichtbrechend wie der Diamant; Deville hat sie Bordiamanten genannt. Das Bor schmilzt bei keiner Temperatur; bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich, indem es in Borsäureanhydrid übergeht. In einer Atmosphäre von Chlorgas zur Rothgluth erhitzt, verbrennt es zu Borchlorid.

Durch Säuren wird es nicht angegriffen; doch scheint Königswasser es nach längerer Einwirkung zu lösen.

Kalium- und Natriumhydrat wirken in der Rothgluth auf dasselbe ein.

Kaliumbisulfat verwandelt es in Borsäureanhydrid, indem neben Wasser Schwefeligsäureanhydrid entsteht.

$$6\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\KH\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}$$

Kaliumbisulfat. Bor.

$$= B_2O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3SO_2$$

Borsäure-anhydrid. Neutr. Kalium-sulfat. Wasser. Schwefeligsäure-anhydrid.

Das Bor kann in der Hitze den Stickstoff der Luft direkt absorbiren, indem es damit eine Stickstoffverbindung bildet.

Das nicht zu stark geglühte amorphe Bor verbindet sich leichter mit anderen Substanzen als dessen beide anderen Modificationen.

Ob diese drei verschiedenen Zustände des Bors allotropische Zustände sind, oder ob ihre Erklärung auf dem Gebiete des Polymorphismus zu suchen ist, muss durch neue Versuche entschieden werden.

Verbindungen des Bors mit den einatomigen Metalloiden.

Das Bor verbindet sich mit diesen Metalloiden zu Verbindungen von der allgemeinen Formel BX_3. Bis jetzt kennt man nur das Chlorid, das Bromid und das Fluorid des Bors; doch ist es wahrscheinlich, dass auch noch die Darstellung des Jodids und die des Borwasserstoffs gelingen wird.

Borchlorid und **Borbromid.** Zur Darstellung des Borchlorids leitet man einen Chlorstrom über ein zur Rothgluth erhitztes Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle. Die Kohle bemächtigt sich des Sauerstoffs, während das Bor sich mit dem Chlor verbindet.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid.}}{B_2O_3} + \underset{\text{Kohle.}}{3C} + \underset{\text{Chlor.}}{6\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3CO} + \underset{\text{Borchlorid.}}{2\left(B'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right)}$$

Das Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle erhält man am besten, indem man die beiden Körper, fein pulverisirt, zusammenmengt und mit Stärkekleister knetet. Wenn das Ganze einen ziemlich steifen

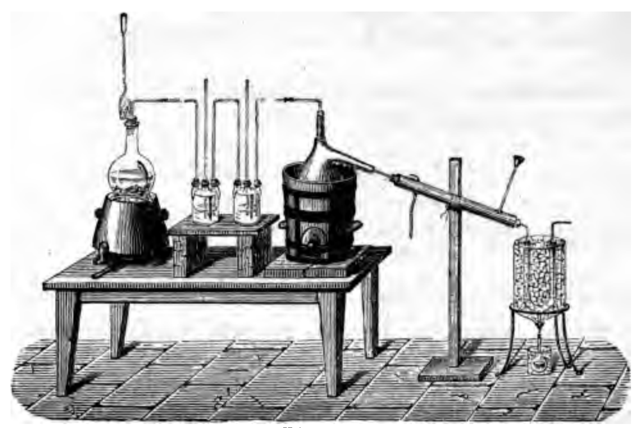


Fig. 31.

Teig bildet, formt man diesen in Kugeln, die man in einem Tiegel glüht; die Stärke wird zerstört, indem man kleine Kugeln von Borsäureanhydrid und Kohle erhält.

Diese Kugeln füllt man in eine tubulirte Steingutretorte (Fig. 31), die man in einen Ofen bringt. In den Tubulus dieser Retorte ist ein Porzellanrohr eingepasst, welches bis zum Boden der Retorte hinab- und aus derselben so weit herausreicht, dass es an seinem oberen Theil keiner allzugrossen Hitze ausgesetzt wird, so dass man diesen mit Hülfe einer Glasröhre und eines Korkstopfens in Verbindung mit dem Chlorerzeugungsapparat setzen kann. Die seitliche Oeffnung der Retorte ist mit Kühlapparaten in Verbindung, in welchen sich das entstandene Produkt condensirt.

Hat man den Apparat in dieser Weise aufgestellt, so leitet man in die zur Rothgluth erhitzte, das Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohlenstoff enthaltende Retorte einen Strom trocknen Chlors, worauf sich alsbald Borchlorid bildet.

Durch Wasser wird das Borchlorid in Chlorwasserstoffsäure und in Borsäure zersetzt.

$$\underset{\text{Borchlorid.}}{BCl_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Borsäure.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

Durch ein analoges Verfahren lässt sich wahrscheinlich auch das Borbromid darstellen; bis jetzt hat man es aber nur durch die direkte Einwirkung von Bromdämpfen auf zur Rothgluth erhitztes Bor erhalten können.

Borfluorid. Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Borsäureanhydrid und Calciumfluorid bis zur lebhaften Rothgluth.

$$\underset{\text{Borsäure-anhydrid.}}{2B_2O_3} + \underset{\text{Calcium-fluorid.}}{3CaFl_2} = \underset{\text{Borfluorid.}}{2BFl_3} + \underset{\text{Calciumborat.}}{\left.\begin{matrix}B'''_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_6}$$

Doch lässt sie sich auch durch Erhitzen eines Gemenges von Calciumfluorid, Schwefelsäure und Borsäureanhydrid darstellen.

$$\underset{\text{Borsäure-anhydrid.}}{B_2O_3} + \underset{\text{Calcium-fluorid.}}{3CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{3\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)}$$

$$= \underset{\text{Calciumsulfat.}}{3\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Borfluorid.}}{2BFl_3}$$

In Berührung mit Wasser verwandelt sich das Borfluorid in Säuren von wenig bekannter Constitution, die man Fluorborsäure

und Borfluorwasserstoffsäure genannt hat. In der letzteren scheint ein Molekül Fluorwasserstoffsäure mit einem Molekül Borfluorid vereinigt zu sein. Mit Basen geht sie durch doppelte Zersetzung in Doppelfluoride des Bors und des Metalls, welches die Base enthält, über. Ist ihre Zusammensetzung in der That die gedachte, so lässt sich die Art ihrer Bildung und ihrer Einwirkung auf Basen durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$\underset{\text{Borfluorid.}}{4BFl_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Borfluorwasserstoffsäure.}}{3(BFl_3,HFl)} + \underset{\text{Borsäure.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

$$\underset{\text{Borfluorwasserstoffsäure.}}{3(BFl_3,HFl)} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumbordoppelfluorid.}}{BFl_3,KFl}$$

Verbindungen des Bors mit den zweiatomigen Metalloiden.

Das Bor verbindet sich mit Sauerstoff und Schwefel zu Körpern von der Zusammensetzung B_2O_3 und B_2S_3.

Die Sauerstoffverbindung ist ein Anhydrid, der mit Wasser in die dreibasische Borsäure übergeht.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid.}}{B_2O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Borsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)}$$

Die Schwefelverbindung zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff.

$$\underset{\text{Borsulfid.}}{B_2S_3} + \underset{\text{Wasser.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Borsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)}$$

Die Borsäure findet sich in der Natur sowohl im freien Zustande als Sassolin, als auch in der Natriumverbindung, dem unter dem Namen Borax bekannten Salz.

In gewissen Gegenden von Toscana, den sogenannten Maremme di Toscana, entweichen aus der Erde fortwährend Gas- und Dampfströme (soffioni), welche Borsäure in geringer Menge enthalten, da letztere sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Diese Borsäure concentrirt sich in den um die Mündung der Gasströme sich bildenden Ansammlungen von Wasser (lagoni) und wird hieraus durch Ver-

dampfen des Wassers als rohe Borsäure erhalten, welche man durch abermalige Krystallisation reinigt.

Da das Wasser neben Borsäure, Kohlensäure und Ammoniak stets Schwefelwasserstoff enthält, so kann man annehmen, dass der toskanische Boden in grossen Tiefen Borsulfid enthält, welches durch den einen Hauptbestandtheil der Soffionis bildenden Wasserdampf zersetzt wird.

Bei 100⁰ verliert die Borsäure ein Molekül Wasser, indem sie in den ersten Anhydrid $\left.\begin{matrix}BO'\\H\end{matrix}\right\}O$ übergeht. Zwei Moleküle dieses ersten geben in der Rothgluth ein Molekül Wasser ab, indem zugleich der zweite Anhydrid entsteht.

$$\underset{\text{1ster Borsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}BO'\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{1ster Borsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}BO'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{gewöhnlicher Borsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Einer solchen Erscheinung begegnet man nicht selten in der Chemie.

Säuren, die mehr als zwei Atome typischen Wasserstoffs einschliessen, enthalten nach Verlust eines Moleküls Wasser noch typischen Wasserstoff; daher erklärt es sich, dass diese Säuren verschiedene Anhydride mit verschiedenem Grade der Entwässerung bilden können. Die Zahl der möglichen Anhydride ist von der Zahl der in der Säure enthaltenen typischen Wasserstoffatome abhängig. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch bei den polyhydrischen Basen.

Verbindungen des Bors mit den vier- und fünfatomigen Metalloiden.

Eine bestimmt ausgesprochene Verbindung des Bors mit den vieratomigen Metalloiden ist nicht bekannt.

Unter den fünfatomigen Metalloiden verbindet sich der Stickstoff mit dem Bor. Die Formel des Borstickstoffs ist $B'''N$; er wird durch Basen in Ammoniak und ein metallisches Borat zersetzt.

$$\underset{\text{Borstickstoff.}}{BN} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumborat.}}{\left.\begin{matrix}B'''\\K_3\end{matrix}\right\}O_3} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Vierte Gruppe: Vieratomige Metalloide.

Silicium Si^{IV}

Atomgewicht = 28. Molekulargewicht unbekannt.

Das Silicium oder der Kiesel kommt für sich in der Natur nicht vor, wohl aber mit Sauerstoff verbunden als Kieselsäure oder Kieselerde.

Es giebt verschiedene Methoden, um das Silicium aus seinen Verbindungen abzuscheiden; und erhält man das Element je nach der Darstellungsweise mit verschiedennn Eigenschaften begabt.

1) Durch Glühen des Siliciumkaliumdoppelfluorides mit Kalium entsteht Silicium und Kaliumfluorid; die Masse wird mit Wasser behandelt, wobei durch Auflösung des letzteren Salzes das Silicium zurückbleibt. Das so dargestellte Silicium ist dunkelbraun, amorph, unschmelzbar und in allen Lösungsmitteln unlöslich.

In sehr hoher Temperatur oxydirt es sich, doch nur unvollständig, da die gebildete Oxydschicht eine weitergehende Oxydation verhindert; glüht man das Silicium mit Kaliumhydrat, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Kaliumsilicat.

$$\underset{\text{Silicium.}}{Si^{IV}} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{Kaliumsilicat.}}{\begin{matrix}Si^{IV}\\K_4\end{matrix}\Big\}O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)}$$

2) Man stellt das Silicium auch in der Weise dar, dass man seine Chlorverbindung ähnlich wie dies schon bei Gelegenheit des Bors erwähnt wurde, über geschmolzenes Aluminium leitet. Das so dargestellte Silicium, welches von Deville graphitartiges Silicium (Siliciumgraphit) genannt wurde, bildet bleigraue, glänzende Blättchen von 2.49 spec. Gewicht, die in ihren äusseren Eigenschaften von denen des vorher erwähnten Siliciums abweichen.

3) Zersetzt man die Dämpfe des Siliciumchlorides durch geschmolzenes Natrium, so erhält man ein amorphes Silicium, welches beim Erhitzen mit Kochsalz bei sehr hoher Temperatur schmilzt und krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schneiden Glas, haben dieselbe Form wie der Diamant, und weichen auch in ihren übripen Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Siliciums ab. Das so krystallisirte Silicium kann man als diamantartiges Silicium bezeichnen

Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob die drei eben erwähnten Modificationen des Siliciums allotropische Zustände desselben Körpers sind, oder ob sie sich durch den Polymorphismus erklären lassen.

Verbindungen des Siliciums mit den vorher betrachteten Metalloiden.

Siliciumchlorid $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\Cl_4\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man einen trocknen Chlorstrom über ein rothglühendes Gemenge von Kieselsäureanhydrid und Kohle leitet.

$$\underset{\text{Kieselsäure-anhydrid.}}{SiO_2} + \underset{\text{Kohle.}}{C} + \underset{\text{Chlor.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kohlensäure-ankydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Silicium-chlorid.}}{SiCl_4}$$

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Borchlorids.

Das Siliciumchlorid ist eine Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure umsetzt.

$$\underset{\text{Siliciumchlorid.}}{SiCl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kieselsäure.}}{\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff-säure.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Erhitzt man Silicium bei dunkler Rothgluth in einem Strom trockner Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine Verbindung, die die Formel $Si_3Cl_6,4HCl$? zu haben scheint (nach alter Schreibweise $Si_2Cl_3,2HCl$).

Siliciumbromid $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\Br_4\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung wird gerade wie das Chlorid dargestellt, ist gleichfalls flüssig und zerfällt ebenso mit Wasser in Bromwasserstoffsäure und Kieselsäure.

Leitet man einen Strom Bromwasserstoffsäure in der dunklen Rothgluth über Silicium, so erhält man eine Verbindung, deren Zusammensetzung $Si_3Br_6,4HBr$? zu sein scheint (nach alter Schreibweise $Si_2Br_3,3HBr$).

Siliciumjodid $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\J_4\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung hat man zwar noch nicht dargestellt, doch bildet sich beim Ueberleiten von Jodwasserstoffgas über Silicium bei dunkler Rothgluth eine Verbindung, die vielleicht

die Zusammensetzung $Si_3J_6,4HJ$ zu haben scheint (nach alter Schreibweise Si_2J_32HJ).

Siliciumfluorid $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl_4\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäureanhydrid, oder, was thatsächlich dasselbe ist, durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Calciumfluorid auf Kieselsäureanhydrid.

$$SiO_2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl_4\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kieselsäureanhydrid. Fluorwasserstoffsäure. Siliciumfluorid. Wasser.

Das Siliciumfluorid ist ein Gas, welches an der Luft dicke, weisse Nebel ausstösst; es lässt sich durch starken Druck und grosse Kälte zu einer Flüssigkeit condensiren. Durch Wasser wird es in Kieselsäure und eine andere Säure, die sogenannte Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt, deren Formel $2HFl,Si^{iv}Fl_4$ ist.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl_4\end{matrix}\right\}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2(Si^{iv}Fl_4,2HFl)$$

Siliciumfluorid. Wasser. Kieselsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure geht mit Basen durch doppelte Zersetzung in Doppelfluoride über, z. B.:

$$Si^{iv}Fl_4,2HFl + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Si^{iv}Fl_4,2KFl + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kieselfluorwasserstoffsäure. Kaliumhydrat. Kaliumsiliciumdoppelfluorid. Wasser.

Siliciumwasserstoff $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H_4\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung entsteht bei der Zersetzung des Siliciummagnesiums durch Chlorwasserstoffsäure.

$$Si^{iv}Mg_2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Mg''\\Cl_2\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H_4\end{matrix}\right\}$$

Siliciummagnesium. Chlorwasserstoffsäure. Magnesiumchlorid. Siliciumwasserstoff.

Der Siliciumwasserstoff ist bis jetzt noch nicht im Zustande der Reinheit erhalten worden.

Kieselsäureanhydrid SiO_2 (im gewöhnlichen Leben Kiesel genannt). Die Kieselsäure findet sich in der Natur unter vielen Formen vor; bald als Bergkrystall, bald als Quarzsand, Agat, Feuerstein etc. Man kann die Verbindung rein erhalten, wenn man einen Strom gasförmigen Siliciumfluorids in Wasser leitet, den sich absetzenden

gelationösen Niederschlag auf einem Filter sammelt und bei gelinder Hitze trocknet.

Die Kieselsäure ist in reinem Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Sie wird von keinem Metalloid angegriffen. Sie lässt sich jedoch in der Weise zersetzen, dass man sie bei hoher Temperatur mit zwei Körpern zugleich zusammenbringt, von denen der eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, der andere Affinität zum Silicium hat, wie dies z. B. beim Kohlenstoff und Chlor der Fall ist. (cfr. pag. 173.)

Die Kieselsäure bildet beim Erhitzen mit Basen oder basischen Anhydriden Salze von der allgemeinen Formel

$$\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\R_4\end{matrix}\right\}O_4$$

Die Kalium- und Natriumsalze sind löslich. Salzsäure, Salpetersäure, Kohlensäureanhydrid etc. fällen aus denselben ein gelatinöses Kinselsäurehydrat, wahrscheinlich die Kieselsäure SiH_4O_4, welche in einem Ueberschuss von Salzsäure löslich ist.

Die gelatinöse Kieselsäure verliert an der Luft Wasser, indem sie in eine condensirte Säure von der Formel $\left.\begin{matrix}Si^{IV}_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ übergeht, die der zweite Anhydrid einer unbekannten Säure von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Si^{IV}_3\\H_8\end{matrix}\right\}O_{10}$ zu sein scheint.

$$\left.\begin{matrix}Si_3\\H_8\end{matrix}\right\}O_{10} \quad - \quad 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) \quad = \quad \left.\begin{matrix}Si_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$$

Die Säure $\left.\begin{matrix}Si_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ verliert bei 100^0 die Hälfte ihres Wasserstoffs als Wasser und geht in einen andern Anhydrid von der Formel $\left.\begin{matrix}Si_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_7$ über.

Durch Zersetzen des Siliciumäthers durch Wasser hat E b e l m e n eine Kieselsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}Si_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_6$ erhalten, die wahrscheinlich der erste Anhydrid einer unbekannten Säure von der Formel $\left.\begin{matrix}Si_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_7$ ist.

Die wenigen bekannten Hydrate der Kieselsäure sind durchaus nicht die einzig möglichen; die Theorie lässt die Existenz aller Hydrate zu, die in der am Schlusse dieses Bandes befindlichen Tabelle aufgeführt sind.

In der That bestehen zwar nur wenige dieser Säuren, wegen ihrer geringen Beständigkeit im freien Zustande, doch sind viele der ihnen entsprechenden Salze bekannt, welche zum grossen Theil in den zahlreichen verschiedenen Mineralspecies vorkommen, deren Formeln bis jetzt so verwickelt erschienen.

Bringt man eine salzsaure Lösung der Kieselsäure in einen, an einer Seite offenen, an der andern Seite mit Pergamentpapier verschlossenen Cylinder und taucht das Ganze in Wasser, so erhält man lösliche Kieselsäure (Graham). Bei diesem Experiment, der sogen. Dialyse, durchdringen die Salzsäure und die verschiedenen, in der Lösung enthaltenen, krystallisirbaren Substanzen das Pergamentpapier, während reine lösliche Kieselsäure über dem Papier zurückbleibt. Diese Säure scheint einem sehr condensirten Typus anzugehören, indem zu ihrer Sättigung nur eine geringe Menge Kalium hinreicht. Sie zersetzt sich ziemlich leicht im Laufe der Zeit, indem sie in gelatinöse Kieselsäure übergeht.

Siliciumsulfid $Si^{IV}S_2$. Diese Verbindung wird durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Kieselsäure dargestellt. Wasser zersetzt das Sulfid unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Bildung einer besonderen, in Lösung bleibenden Kieselsäureart. Diese Erscheinung giebt Aufschluss über die Bildung natürlicher, kieselsäurehaltiger Wässer.

Kohlenstoff C^{IV}

Atomgewicht = 12. Molekulargewicht unbekannt.

Der Kohlenstoff tritt unter einer grossen Anzahl von Formen auf, die alle gemeinschaftliche Eigenschaften haben, sich aber auch durch besondere Kennzeichen von einander unterscheiden.

Die den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind folgende:

Der Kohlenstoff ist bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar und in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Bei einer Temperatur, die mit den verschiedenen Kohlenstoffarten wechselt, verbindet er sich mit Sauerstoff, je nach der verbrauchten Menge dieses Gases, bald zu Kohlensäureanhydrid CO_2, bald zu Kohlenoxyd CO, welche beide gasförmig sind.



Besondere Kohlenarten verbinden sich durch die Einwirkung eines starken elektrischen Stromes direkt mit Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_2H_2. Wahrscheinlich würden sich alle Kohlenarten in gleicher Weise verhalten, wenn sie für die Elektricität die gleiche Leitungsfähigkeit hätten.

Die Hauptformen, unter welchen der Kohlenstoff erscheint, sind: der Diamant, der Graphit, der Coke, die Holzkohle, die Thierkohle, der Lampenruss, die Zuckerkohle und die Gaskohle. Hierzu könnte man noch die zu Brennmaterialien gebrauchte Steinkohle, den Anthracit und den Torf rechnen. Diese Körper sind jedoch nichts anderes als mehr oder weniger vollständig verkohlte vegetabilische Substanzen, die keine bestimmten chemischen Verbindungen bilden. Wir übergehen sie desshalb hier.

Diamant. Der Diamant ist reiner Kohlenstoff, der in Formen des regulären Systems krystallisirt ist. Die Krystalle bestehen theils aus Oktaedern, theils aus andern vielflächigen Formen; nicht selten ist die Zahl der Flächen 48; diese Flächen sind indessen nur selten eben, sondern mehr oder weniger convex, wodurch die Kanten gleichfalls gebogen sind.

Die Diamanten sind gewöhnlich farblos, doch kommen hie und da auch gefärbte, besonders schwarze, vor.

Der Diamant ist die härteste aller Substanzen; nur das krystallisirte Bor nähert sich ihm in seiner Härte einigermassen; er hat ein specifisches Gewicht von 3.50 bis 3.55, ist durchsichtig und bricht von allen festen Körpern das Licht am meisten.

Man hat die Natur des Diamanten durch seine Verbrennung in Sauerstoffgas festgestellt und gefunden, dass sich in diesem Falle ebensowohl Kohlensäureanhydrid bildet, wie dann, wenn man gewöhnliche Kohle in diesem Gas verbrennt.

Durch sehr starkes Erhitzen verwandelt sich der Diamant in eine dem Graphit ähnliche Substanz; diese Thatsache berechtigt zum Schluss, dass der Diamant sich nicht bei hoher Temperatur durch einen Schmelzprozess gebildet haben kann.

Man findet die Diamanten hauptsächlich in Ostindien, Borneo und Brasilien im Alluvium, wahrscheinlich sehr weit von der Stelle, wo sie entstanden sind, und giebt ihr natürlicher Zustand durchaus keinen Anhaltspunkt für die Erklärung der Art ihrer Bildung.

Der Diamant kann nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden. Hierzu verwendet man Diamanten geringerer Qualität, den Ausschuss, den man in Stahlmörsern pulvert.

Graphit. Der Kohlenstoff findet sich in der Natur noch in einer andern, vom Diamanten abweichenden Form krystallisirt, nämlich in kleinen, dünnen, metallisch grauen Blättchen, welche über einander gelagert sind und so glänzende, mit dem Messer leicht schneidbare Massen bilden, die auf dem Papier einen bleigrauen Strich hinterlassen. Dies ist der sogenannte Graphit, auch Reissblei oder Wasserblei genannt, das Material zur Anfertigung der Bleistifte.

Der Graphit lässt sich auch künstlich darstellen, indem man geschmolzenes Gusseisen, welches einen Ueberschuss von gelöster Kohle enthält, langsam erkalten lässt. In diesem festgewordenen Gusseisen bleibt nach dem Auflösen des Eisens durch Chlorwasserstoffsäure der darin enthaltene Graphit zurück.

Man kann den Graphit auch aus Kohlenstoffchlorid (Chlorkohlenstoff) durch einen Prozess darstellen, der dem gelegentlich der Darstellung des graphitähnlichen Bors oder Siliciums erwähnten ähnlich ist, nur muss in diesem Falle das Aluminium durch Eisen ersetzt werden.

Der Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität, und ein besserer Wärmeleiter, als der Diamant. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1.8 bis 2.27. Er ist von grosser Feuerbeständigkeit und verbrennt selbst in Sauerstoffgas weit schwieriger als der Diamant.

Brodie hat, indem er den Graphit bei 60° mit einem oxydirenden Gemenge von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelte, eine saure Verbindung aus demselben dargestellt, welche wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_4O_5$ hat. Indem er diese Säure mit einem von Woehler aus dem graphitähnlichen Silicium erhaltenen Körper von der Formel $Si_4H_4O_5$ zusammenstellt und sich auf die Thatsache stützt, dass die aus dem Graphit erhaltene Säure aus keiner anderen Art des Kohlenstoffs dargestellt werden kann, nimmt Brodie an, dass diese Säure die Formel $C_4H_4O_5$ habe; dies ist nur möglich, wenn man dem Kohlenstoff ein Atomgewicht von 33 beilegt, welches mit dem gewöhnlich für dieses Element angenommenen Atomgewicht 12 in keinem einfachen Verhältnisse steht.

Um dieser Annahme eine weitere Stütze zu geben, macht Brodie darauf aufmerksam, dass, während die spezifischen Wärmen der verschiedenen Kohlenstoffvarietäten sich nicht mit 12, dem Atomgewicht dieses Elementes, in Zusammenhang bringen lassen, sich die spezifische Wärme des Graphits mit dem zu 33 angenommenen Atomgewicht wohl in Einklang bringen lasse.

Diese Betrachtungen sind von grossem Interesse, wenn man die

erwähnte Hypothese auch noch nicht als bewiesen annehmen darf, da die Formel der Brodie'schen Verbindung und deren Analogie mit der von Woehler erhaltenen noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt sind.

Immerhin ist die Thatsache, dass man aus dem Graphit eine Verbindung erhalten kann, die aus keiner anderen Kohlenstoffart dargestellt werden kann, ein Beweis, dass der Graphit ein besonderer allotropischer Zustand des Kohlenstoffs ist und man könnte aus dieser Thatsache per analogiam schliessen, dass auch das graphitartige Silicium ein allotropischer Zustand des Siliciums sei.

Coke. Der Coke ist Kohle, die man durch Glühen der Steinkohle bei abgehaltener Luft erhält; er ist porös und schwer verbrennlich.

100 Theile Steinkohle liefern durchschnittlich 60 bis 65 Theile Coke.

Holzkohle. Die Holzkohle wird entweder durch Destillation von Holz in geschlossenen Gefässen dargestellt, oder indem man grosse mit Erde bedeckte Holzmassen, sogenannte Kohlenmeiler, verkohlt. Die erste Darstellungsweise ist insofern vortheilhaft, als sie die flüchtigen Produkte, z. B. den Essig, Holzgeist etc., aufzusammeln gestattet, doch erhält man in diesem Falle eine nicht für alle Zwecke brauchbare Kohle. Man wendet daher dieses Verfahren nur in den Fällen an, wo man eine leicht verbrennliche Kohle erhalten will, wie dies z. B. bei der Pulverfabrikation wünschenswerth ist; während man dasselbe verwerfen muss, wenn es sich darum handelt, eine als Brennmaterial für Oefen brauchbare Kohle zu erhalten.

Die Holzkohle besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase zu absorbiren, ohne sich mit denselben zu verbinden. Um diese Eigenschaft der Holzkohle zu zeigen, muss man dieselbe vor Anstellung des Versuchs durch Glühen oder dadurch, dass man sie einige Zeit in den luftleeren Raum bringt, von den Gasen, die sie absorbirt enthält, befreien, da die mit einem Gas bereits gesättigte Kohle zur Absorption anderer Gase weniger tauglich ist.

Nicht alle Gase werden von der Kohle mit gleicher Stärke absorbirt; der Versuch gelingt am besten mit den in Wasser löslichsten Gasen, z. B. mit Ammoniakgas.

Die Condensation der Gase durch Holzkohle macht dieselben chemischen Einwirkungen leichter zugänglich; so entsteht z. B. eine Explosion, wenn man mit Schwefelwasserstoff gesättigte Holzkohle in

eine Sauerstoffatmosphäre bringt. Diese Eigenschaft der Holzkohle macht dieselbe zu einem schätzbaren Desinfectionsmittel.

Auch organischer Farbstoffe bemächtigt sich die Holzkohle, sogar gewisser mineralischer Substanzen, unter deren Zahl sich das Jod befindet.

Thierkohle. Man stellt die Thierkohle durch Glühen von Knochen in geschlossenen Gefässen dar; sie enthält stets Calciumphosphat und Carbonat beigemengt. Um sie von diesen Beimengungen zu reinigen, wäscht man sie mit Chlorwasserstoffsäure.

Aehnlich wie die Holzkohle absorbirt auch die Thierkohle Gase und desinficirt, doch in geringerem Grade, dagegen besitzt sie im hohen Grade die Eigenschaft, Farbstoffe zurückzuhalten. Von dieser Eigenschaft hat man in den manigfaltigsten Fabrikationszweigen, besonders z. B. auch in den Zuckerraffinerien, eine sehr wichtige Anwendung gemacht.

Russ. Zur Darstellung des Russes fängt man in einer für diesen Zweck erbauten Kammer den schwarzen Rauch auf, den man erhält, wenn man Harze oder andere sehr kohlenstoffreiche Substanzen in einer zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Menge Sauerstoff verbrennt. Diese Kohle ist nicht rein, sie enthält noch eine theerartige Substanz beigemengt, von der man sie durch Glühen in Tiegeln befreit.

Der Russ stellt eine sehr feine, staubförmige Kohle dar, die zur Darstellung der chinesischen Tusche und anderer schwarzer Farben dient.

Zuckerkohle. Man stellt sie durch Glühen von Zucker dar; es ist eine schwammige Masse, doch sind die Wände der in dieser Masse erscheinenden Blasen compact und glänzend. Aus diesem Umstande erklärt sich, dass die Zuckerkohle nur scheinbar porös ist und nicht als Absorptionsmittel gebraucht werden kann. Die Zuckerkohle ist eine sehr reine Kohlenart.

Gaskohle. Die bei der Leuchtgasfabrikation freiwerdenden kohlenstoffhaltigen Gase zersetzen sich theilweise in Berührung mit den stark erhitzten Wänden der Retorte, in welcher man die Destillation der Steinkohle vornimmt. Es setzt sich in Folge dessen auf den Wänden eine sehr compacte harte Kohle ab, die Metallglanz besitzt und ein guter Leiter der Wärme und Elektricität ist. Diese Kohle benutzt man zur Herstellung einer besonderen Art galvanischer Elemente (der Bunsen'schen Elemente).

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den vorher betrachteten Metalloiden.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod werden in der organischen Chemie besonders behandelt werden, indem hier nur die Verbindungen berücksichtigt werden sollen, welche der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff und Schwefel eingeht.

Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd erhält man:

1) Durch Verbrennen von Kohlenstoff in einer unzureichenden Sauerstoffmenge:

$$\underset{\text{Kohlenstoff.}}{2C} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2CO}$$

2) Durch Zersetzung des Kohlensäureanhydrids vermittelst Kohlenstoff oder Eisen in der Rothgluth:

$$\underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff.}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2CO}$$

$$\underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{4CO_2} + \underset{\text{Eisen.}}{3Fe} = \underset{\text{Eisenoxyd.}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{4CO}$$

3) Durch Zersetzung eines schwer reducirbaren Oxydes, wie z. B. des Zinkoxyds durch Kohle:

$$\underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO} + \underset{\text{Kohlenstoff.}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO} + \underset{\text{Zink.}}{Zn}$$

4) Indem man Oxalsäure (eine organische Säure) mit Substanzen zusammenbringt, die durch Wasserentziehung zersetzend auf diese Säure wirken. Ein solches Agens ist z. B. concentrirte Schwefelsäure. Das Kohlenoxyd ist in diesem Falle mit Kohlenlensäureanhydrid vermischt, welch' letzteren man absorbiren kann, indem man das Gasgemenge durch eine mit Kaliumhydrat gefüllte Waschflasche leitet.

$$\underset{\text{krystall. Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4+2aq} = \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

5) Durch Erhitzen von einem Theil gelben Blutlaugensalzes (Kaliumferrocyanyd) mit drei Theilen Schwefelsäure:

$$\underset{\text{gelbes Blutlaugensalz.}}{Fe(CN)_6K_4} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{6\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)} + \underset{\text{Wasser.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

$$= \underset{\text{Eisensulfat.}}{\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\Big\}O_2} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{2\left(\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)} + \underset{\text{Ammoniumsulfat.}}{3\left(\begin{matrix}SO_2''\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{6CO}$$

Das Kohlenoxyd ist ein permanentes Gas, geruch-, geschmack- und farblos. Wasser löst nur etwa $^1/_{30}$ Volum davon auf. Das Gas hat ein specifisches Gewicht von 0.96; es verbrennt an der Luft mit einer bläulichen Flamme zu Kohlensäureanhydrid. Zwei Vol. Kohlenoxyd bedürfen zu ihrer Umwandlung in Kohlensäureanhydrid ein Vol. Sauerstoff. Der entstandene Kohlensäureanhydrid nimmt zwei Volume ein.

Nimmt man die Zusammensetzung des Kohlensäuregases als bekannt an, so lässt sich die Zusammensetzung des Kohlenoxyds daraus ableiten. Man kennt die Gewichtsmenge Kohlenstoff, die in einem gegebenen Volum Kohlensäureanhydrid enthalten ist. Da diese gerade so viel als die in einem gleichen Volumen Kohlenoxyd enthaltene Kohlenstoffmenge beträgt, so hat man dieses Gewicht von dem ganzen Gewicht des Gases abzuziehen, um aus der Differenz das Gewicht des Sauerstoffs zu finden.

Das Kohlenoxyd ist in Folge seines Bestrebens, Sauerstoff zu absorbiren, ein energisches Reductionsmittel.

Im Sonnenlicht verbindet sich das Kohlenoxyd mit Chlor zu einem Oxychlorid (Carbonylchlorid, Phosgengas $COCl_2$), welches sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäureanhydrid umsetzt.

$$\underset{\text{Carbonylchlorid.}}{COCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

Das Kohlenoxydgas besitzt keine Wirkung auf Lakmustinktur; es verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen.

Das Kohlenoxydgas unterhält die Respiration nicht; es wirkt im Gegentheil höchst giftig auf die Respirationsorgane ein.

Die Vergiftung äussert sich anfangs durch Unwohlsein und Kopfweh, bei gesteigerter Menge von Kohlenoxyd in einem geschlossenen Raume tritt schliesslich der Tod durch Erstickung ein.

Kohlensäureanhydrid. Der Kohlensäureanhydrid wird dargestellt:

1) Durch Verbrennen von Kohle in einem Ueberschuss von Sauerstoff.

$$C + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = CO_2$$

Kohlenstoff. Sauerstoff. Kohlensäureanhydrid.

2) Durch Zersetzung eines Carbonats vermittelst Chlorwasserstoffsäure; man wählt hierzu gewöhnlich das Calciumcarbonat.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Calciumcarbonat. Chlorwasserstoffsäure. Kohlensäureanhydrid. Wasser. Calciumchlorid.

Bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur ist der Kohlensäureanhydrid ein Gas, welches durch einen Druck von 36 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet wird. Lässt man flüssigen Kohlensäureanhydrid in die Atmosphäre ausströmen, so verdampft ein Theil davon augenblicklich und absorbirt dabei eine solche Wärmemenge, dass der übrige Theil fest wird. Um diesen letzteren aufzufangen, leitet man den flüssigen Strahl in eine hohle Halbkugel aus Metall. Der feste Kohlensäureanhydrid kann während einiger Zeit aufbewahrt werden, ohne in Gasform überzugehen. Zwischen den Fingern gepresst, zerstört er die Haut gerade wie ein heisser Körper. Mischt man ihn mit Aether und bringt das Gemenge unter die Luftpumpe, so kann man durch Auspumpen die Temperatur bis 100^0 unter 0^0 erniedrigen.

Das Kohlensäureanhydridgas besitzt ein spezifisches Gewicht von 1.529; man kann es in der Luft gerade wie eine Flüssigkeit dekantiren.

Wasser löst ein gleiches Volum Kohlensäure auf, ohne sich jedoch mit demselben zu einer Säure zu vereinigen. Doch verbindet sich der Kohlensäureanhydrid mit basischen Anhydriden direkt zu Salzen, ebenso wie mit Basen, indem in letzterem Falle zugleich ein Molekül Wasser entsteht.

$$CO_2 + Ba''O = \left.\begin{matrix}CO''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2$$

Kohlensäureanhydrid. wasserfreies Bariumoxyd. Bariumcarbonat.

$$CO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Kohlensäureanhydrid. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Wasser.

Die Auflösung des Kohlensäureanhydrids färbt blaues Lakmuspapier schwach weinroth. Diese Röthung verschwindet beim Trocknen des Papiers an der Luft wieder.

Der Kohlensäureanhydrid verliert die Hälfte seines Sauerstoffs, wenn man ihn in der Rothgluth über Eisen oder Kohle leitet; auch der elektrische Funke zersetzt denselben in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Das Kohlensäureanhydridgas brennt nicht und unterhält die Verbrennung nicht; es ist auch nicht respirabel, wenn es auch in seinen giftigen Eigenschaften denen des Kohlenoxyds nicht nahe kommt; es kann ohne Nachtheil für die Respirationsorgane in ziemlich beträchtlicher Menge in der Luft vorhanden sein, wenn sich nur ausserdem noch die zur Unterhaltung des Athmungsprozesses nothwendige Menge von Sauerstoff vorfindet.

Verbrennt man Kohlenstoff in reinem Sauerstoff und zwar so, dass letzterer vollständig in Kohlensäureanhydrid umgewandelt wird, so bemerkt man keine Veränderung des Gasvolums. Zieht man demnach von dem Gewicht eines gegebenen Volums Kohlensäureanhydrid das eines gleichen Volums Sauerstoff ab, so erhält man in der Differenz das Gewicht der in diesem Gas enthaltenen Kohlenstoffmenge.

Man kann nach Dumas zur Analyse des Kohlensäureanhydrids auch in folgender Weise verfahren: Man verbrennt eine bekannte Gewichtsmenge reinen Kohlenstoffs (Diamant) in einem Strom reinen Sauerstoffs und leitet die Gase nachher in vorher gewogene Röhren, die man zur Absorption des gebildeten Kohlensäureanhydrids mit Kaliumhydrat angefüllt hat. Durch Wägung dieser Röhren, nach Beendigung des Versuchs, bestimmt man das Gewicht des gebildeten Kohlensäureanhydrids. Man erhält alsdann das des Sauerstoffs, indem man hiervon das Gewicht des verbrannten Kohlenstoffs abzieht.

Schwefelkohlenstoff CS_2. Der Schwefelkohlenstoff wird durch Ueberleiten von Schwefeldampf über rothglühende Kohlen dargestellt. Es ist eine bei 46° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die an der Luft mit wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schwefeligsäureanhydrid verbrennt. Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Jod, Schwefel und Phosphor. Mit den Alkalisulfiden (Kalium- oder Natriumsulfid) verbindet er sich zu Sulfosalzen.

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff.}}{CS_2} + \underset{\text{Kaliumsulfid.}}{K_2S} = \underset{\text{Kaliumsulfocarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\K_2\end{matrix}\right\}S_2}$$

Lösliche Bleisalze fällen diese alkalischen Sulfosalze, indem Bleisulfocarbonat entsteht.

$$\left.\begin{matrix}CS''\\K_2\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}(NO_2)_2\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}CS''\\Pb''\end{matrix}\right\}S_2$$

Kaliumsulfocarbonat. Bleinitrat. Kaliumnitrat. Bleisulfocarbonat.

Das Bleisulfosalz zersetzt sich, wenn man es mit Wasser digerirt, durch welches man einen Strom Schwefelwasserstoff leitet, in Bleisulfid und eine Sulfosäure, die Sulfocarbonsäure.

$$\left.\begin{matrix}CS''\\Pb''\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}CS''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2 + Pb''S$$

Bleisulfocarbonat. Schwefelwasserstoff. Sulfocarbonsäure. Bleisulfid.

Schwefelkohlenstoff wird bei der Kautschuckfabrikation gebraucht; man bedient sich desselben zur Erweichung dieses Körpers. Die Dämpfe dieser Verbindung sind der Gesundheit sehr nachtheilig, indem sie bei den damit beschäftigten Arbeitern nervöse Zufälle hervorrufen.

Zinn Sn.

Atomgewicht = 118. Molekulargewicht unbekannt.

Das Zinn kommt in der Natur nie gediegen, sondern als Oxyd (Zinnstein), gemischt mit seiner Schwefelverbindung und mit Arsensulfid, vor (Zinnkies). Zur Darstellung des metallischen Zinns röstet man das Mineral zuerst unter Luftzutritt, um das Ganze in Oxyd umzuwandeln; dann vermengt man es innig mit Kohle und erhitzt. Die Kohle verwandelt sich alsdann in Kohlenoxyd, und dieses reducirt das Zinnoxyd zu metallischem Zinn.

$$SnO_2 + 2CO = 2CO_2 + Sn$$

Zinnoxyd. Kohlenoxyd. Kohlensäureanhydrid. Zinn.

Das Zinn von Malacca ist fast vollständig rein.

Das Zinn ist von silberweisser Farbe, weich und sehr hämmerbar, es hat eine krystallinische Struktur, die beim Aetzen seiner Oberfläche mit einer Säure hervortritt. Die alsdann sichtbar gewordenen Krystalle bringen das Phänomen der gefärbten Ringe hervor. Auf diese Weise verschafft man sich das sogenannte geflammte oder gemorte Zinn, den moiré métallique.

Das Zinn lässt sich nicht unmittelbar pulverisiren, doch kann man pulverförmiges Zinn darstellen, wenn man das geschmolzene Metalloid während des Erkaltens stark schüttelt.

Das Zinn hat ein specifisches Gewicht von 17.29, es schmilzt bei 228⁰ und wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Luft nicht verändert; doch oxydirt es sich leicht beim Schmelzen, und verbrennt in der Rothglühhitze mit einer sehr leuchtenden Flamme zu Zinnsäureanhydrid SnO_2.

Oxydirende Mittel, wie Salpetersäure oder Kaliumnitrat, greifen es an, indem sie es in Metazinnsäure $Sn_5H_{10}O_{15}$, eine der Zinnsäure SnH_2O_3 polymere Säure, resp. in Kaliumstannat SnK_2O_3 umwandeln.

Das Zinn vereinigt sich direkt mit Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom und Jod. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es unter Freiwerden von Wasserstoff Zinnprotochlorid.*)

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + Sn = \left.\begin{matrix}Sn''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Chlorwasserstoffsäure. Zinn. Zinnprotochlorid. Wasserstoff.

Das Zinn unterscheidet sich von allen bis jetzt erwähnten Metalloiden dadurch, dass es mit dem Sauerstoff ein Oxyd von der Formel SnO bildet, welches sich als wahrhaft basischer Anhydrid direkt mit Säureanhydriden oder Säuren unter Wasserabscheidung zu Salzen verbinden kann. Diese Salze werden durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

1) Das Wasser zersetzt sie, indem ein unlösliches Subsalz entsteht, während eine gewisse Menge der freigewordenen Säure einen andern Theil nicht zersetzten Salzes in Lösung erhält.

2) Kaliumhydrat bewirkt in ihnen einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, der sich wieder absetzt, wenn man diese Lösung in den luftleeren Raum bringt.

3) Goldchlorid bringt in der Lösung der Salze einen purpurfarbigen Niederschlag hervor, bekannt unter dem Namen Goldpurpur (Cassius' Purpur).

---

*) Das Zahlwort proto, vor Chlorid angebracht, zeigt nicht, wie dies bei dem Zahlworte mono der Fall ist, an, dass die Verbindung nur ein einziges Chloratom enthält, sondern es deutet an, dass diese Verbindung von allen möglichen Zinnverbindungen die geringste Menge Chlor einschliesst, dass sie der erste Grad zur Chlorirung des Zinns ist.

4) Schwefelwasserstoffsäure ruft darin einen braunen Niederschlag hervor, der in Ammoniumsulfid und kochender Salzsäure löslich, in Ammoniak dagegen unlöslich ist.

Verbindungen des Zinns mit den bereits erwähnten Metalloiden.

Zinnprotochlorid $SnCl_2$. Diese Verbindung erhält man durch Auflösen des metallischen Zinns in Chlorwasserstoffsäure. Es ist ein fester, krystallinischer, in der dunklen Rothglühhitze flüchtiger Körper.

Wasser verwandelt ihn in Chlorwasserstoffsäure und Zinnoxychlorid Sn_2Cl_2O.

$$2\left(\begin{matrix}Sn''\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Big) + \left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = Sn_2Cl_2O + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Zinnprotochlorid. Wasser. Zinnoxychlorid. Chlorwasserstoffsäure.

Eine Lösung von Zinnprotochlorid, die man mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefeligsäureanhydrid erhitzt, wird als gelbes Zinnbisulfid niedergeschlagen.

$$6\left(\begin{matrix}Sn\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Big) + 2SO_2 + 8\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Zinnprotochlorid. Schwefeligsäureanhydrid. Chlorwasserstoffsäure.

$$= SnS_2 + 5\left(\begin{matrix}Sn\\Cl_4\end{matrix}\right\}\Big) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

Zinnbisulfid. Zinnperchlorid. Wasser.

Das Zinnprotochlorid hat eine starke Verwandtschaft zum Chlor und zum Sauerstoff; letzterer verwandelt dasselbe in Zinnperchlorid und Zinnsäure.

$$2SnCl_2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(SnO)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + SnCl_4$$

Zinnbichlorid. Sauerstoff. Wasser. Zinnsäure. Zinnperchlorid.

Zinnperchlorid. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man einen Chlorstrom im Ueberschuss über gelinde erwärmtes Zinn leitet. Sie ist eine rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser ein krystallisirbares Hydrat $SnCl_4,5aq$ bilden kann.

Mit Basen verwandelt sich das Zinnperchlorid in Stannat und Metallchlorid:

$$\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\Cl_4\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Zinnperchlorid. Kaliumhydrat.

$$= \left.\begin{matrix}(SnO'')\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kaliumstannat. Kaliumchlorid. Wasser.

Schwefelwasserstoff ruft darin einen gelben, aus Zinnsulfid bestehenden Niederschlag hervor, der in Ammoniak, Ammoniumsulfid und kochender Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Goldchlorid fällt es nicht.

Zinnbromide. Das Zinnprotobromid wird wie das Protochlorid dargestellt, dem es auch in seinen Eigenschaften ähnlich ist. Gerade so verhält es sich mit dem Perbromid.

Zinnjodide. Man stellt das Protojodid dar, indem man ein Atom Zinn direkt mit zwei Atomen Jod verbindet. Seine Eigenschaften kommen denen des Protochlorids und Protobromids nahe. Das Perjodid erhält man gleichfalls durch direkte Synthese, und auch die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit denen der ihr verwandten Verbindungen überein.

Zinnfluoride. Man kennt zwei Zinnfluoride, ein Protofluorid $SnFl_2$ und ein Perfluorid $SnFl_4$. Man erhält sie, indem man entweder das Zinnprotoxyd oder den Zinnsäureanhydrid mit Fluorwasserstoffsäure behandelt.

$$SnO + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}\right) = SnFl_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Zinnprotoxyd. Fluorwasserstoffsäure. Zinnprotofluorid. Wasser.

$$SnO_2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}\right) = SnFl_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Zinnsäureanhydrid. Fluorwasserstoffsäure. Zinnperfluorid. Wasser.

Zinnprotoxyd. Fällt man Zinnprotochlorid mit Kaliumhydrat, so erhält man das Minimumzinnhydrat $\left.\begin{matrix}Sn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Dieser Körper ist weiss und in Wasser unlöslich; er tritt bald als Base auf, indem er sich mit Säuren durch doppelte Zersetzung verbindet, bald als Säure, indem er sich umgekehrt mit Basen vereinigt.

$$\left.\begin{matrix}Sn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Sn''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Minimumzinnhydrat: Schwefelsäure. Zinnsulfat. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}Sn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Sn''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Minimumzinnhydrat. Kaliumhydrat. Kaliumstannit. Wasser.

Die wässrige Lösung von Kaliumstannit setzt im luftleeren Raum schwarze, aus wasserfreiem Zinnoxyd bestehende Krystalle ab, die beim Erhitzen decrepitiren und sich in kleine olivenfarbige Blättchen umwandeln. Dieselbe Lösung verwandelt sich unter dem Einflusse der Hitze in Kaliumstannat, indem metallisches Zinn niederfällt.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Sn''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(SnO)''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + Sn$$

Kaliumstannit. Wasser. Kaliumstannat. Kaliumhydrat. Zinn.

Das Minimumzinnhydrat verliert beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak Wasser, und es entsteht wasserfreies, olivenfarbiges Zinnprotoxyd:

$$\left.\begin{matrix}Sn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = SnO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Minimumzinnhydrat. wasserfreies Zinnprotoxyd. Wasser.

Fällt man Minimumzinnhydrat mit einem Ueberschuss von Ammoniak, den man während eines Augenblicks zum Kochen gebracht hat, und trocknet den Niederschlag, ohne ihn von dem gebildeten Ammoniumchlorid zu trennen, so erhält man das Zinnprotoxyd in schön rother Farbe; dieses Oxyd nimmt aber beim Reiben mit einem harten Körper seine Olivenfarbe wieder an.

Das Zinnprotoxyd ist demnach polymorph, und die olivenfarbige Verbindung von den drei Formen, die diese Verbindung annehmen kann, die beständigste.

Zinnsäureanhydrid SnO_2 (Zinnsäure und Metazinnsäure). Der Zinnsäureanhydrid entsteht durch starkes Glühen der Zinn- oder Metazinnsäure, er ist eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung, die beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kalium- oder Natriumhydrat in die entsprechenden Zinnsäuresalze übergeht.

Zinnsäure $\left.\begin{matrix}(SnO)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Säure ist nichts anderes als der erste Anhydrid der unbekannten Säure $\left.\begin{matrix}Sn^{iv}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, und wird durch Fällung der Zinnsäuresalze mittelst Chlorwasserstoffsäure erhalten.

$$\left.\begin{matrix}(SnO)''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}(SnO)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Kaliumstannat. Chlorwasserstoffsäure. Zinnsäure. Kaliumchlorid.

Sie stellt einen weissen, gelatinösen Körper dar, der in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure löslich ist.

Unter dem Einflusse gelinder Wärme verwandelt sie sich in die ihr polymere Metazinnsäure:

$$5\left(\left.\begin{matrix}(SnO)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}(SnO)_5\\H_{10}\end{matrix}\right\}O_{10}$$

Zinnsäure. Metazinnsäure.

In der Rothglühhitze verliert sie ihr Wasser und verwandelt sich in Zinnsäureanhydrid.

Sie verbindet sich mit Wasser zu Salzen von der allgemeinen Formel:

$$\left.\begin{matrix}(SnO)''\\MH\end{matrix}\right\}O_2.$$

Metazinnsäure $\left.\begin{matrix}(SnO)_5\\H_{10}\end{matrix}\right\}O_{10}$. Diese Säure ist der erste Anhydrid der unbekannten Pentazinnsäure $\left.\begin{matrix}Sn_5\\H_{12}\end{matrix}\right\}O_{16}$.

Sie wird durch Erwärmen von Zinn mit Salpetersäure dargestellt:

$$15Sn + 5\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 20\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Zinn. Wasser. Salpetersäure.

$$= 3\left(\left.\begin{matrix}(SnO)''_5\\H_{10}\end{matrix}\right\}O_{10}\right) + 20NO.$$

Metazinnsäure. Stickoxyd.

Die Zinnsäure ist ein weisser, krystallinischer Körper, der in Wasser, verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure unlöslich ist, sich dagegen in Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure löst. Wasser fällt ihn aus solchen Lösungen nicht wieder.

Die vermittelst Salpetersäure dargestellte Metazinnsäure ist in Ammoniak unlöslich, fällt man sie dagegen vermittelst einer Säure aus der Lösung eines ihrer Salze, so wird sie von Ammoniak mit Leichtigkeit gelöst.

Ihre mit Basen gebildeten Salze haben die allgemeine Formel:

$$\left.\begin{matrix}(SnO)_5\\H_8\\M_2\end{matrix}\right\}O_{10}.$$

Mit einem Ueberschuss von Basen verwandeln sich diese Salze in Zinnsäuresalze.

Zinnsulfide. Es giebt zwei Zinnsulfide: ein Protosulfid SnS und ein Bisulfid SnS_2.

Beide können erhalten werden, indem man einen Strom Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Chloride leitet.

$$\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\Cl_4\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right) = Sn^{IV}S_2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Zinnperchlorid. Schwefelwasserstoff. Zinnbisulfid. Chlorwasserstoffsäure.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = SnS + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Zinnprotochlorid. Schwefelwasserstoff. Zinnprotosulfid. Chlorwasserstoffsäure.

In gleicher Weise kann man das Zinnbisulfid darstellen, indem man ein Amalgam, aus 12 Theilen Zinn und 6 Theilen Quecksilber bestehend, mit 7 Theilen Schwefel und 6 Theilen Ammoniumchlorid so lange erhitzt, bis das Quecksilber und das Ammoniumchlorid vollständig verflüchtigt sind.

Das auf diese Weise dargestellte Zinnbisulfid trägt den Namen: Mussivgold.

Die beiden Zinnsulfide können sich mit den Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfosalzen vereinigen.

Zircon, Titan, Thor.

Diese Körper sind zu selten und von allzu geringer Wichtigkeit, um in diesem Handbuche eingehender behandelt zu werden. Ihre Eigenschaften räumen ihnen einen Platz an der Seite der vorhergegangenen Metalloide ein.

Allgemeine Bemerkungen über die vieratomigen Metalloide.

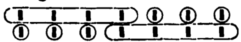
Die zu dieser Gruppe gehörigen Elemente können sich, da sie vieratomig sind, höchstens mit vier einatomigen Radikalen unter Bildung von Verbindungen von der allgemeinen Formel $R^{IV}X_4$ vereinigen.

Da sich ausserdem die vielatomigen Radikale in den Molekülen anzuhäufen im Stande sind, so können die in diese Gruppe gehörigen Elemente mit den einatomigen Radikalen eine unbestimmte Zahl von Verbindungen eingehen, sofern nur die Zahl der einatomigen Radikale geringer als vier für je eines der vieratomigen Körper ist.

Stellen wir z. B. nach Kekulé ein vieratomiges Atom durch die Figur (• • • •) und ein einatomiges Atom durch die Figur ⊙ dar, so ergiebt sich:

1) Dass ein vieratomiges Atom durch vier einatomige Atome gesättigt werden kann:

2) Dass zwei vieratomige Atome durch sechs einatomige Atome gesättigt werden können, da sich die zwei vieratomigen Atome zum Theil unter einander sättigen:



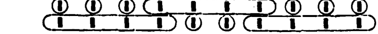
3) Dass drei vieratomige Atome durch acht einatomige Atome gesättigt werden:



Mit einem Worte, wir bemerken, dass eine aus einer beliebigen Zahl vieratomiger Atome bestehende Gruppe zu ihrer Sättigung eine Zahl von einatomigen Atomen bedarf, die gleich der doppelten Zahl vieratomiger Atome + 2 ist. Man erhält auf diese Weise, wenn man mit R das vieratomige, mit X das einatomige Radikal bezeichnet, für alle zwischen diesen beiden Radikalen möglichen Verbindungen die allgemeine Formel $R_n X_{2n+2}$, ohne dass man bis jetzt die äussersten Grenzen für den Werth n bestimmen kann.*)

Da jeder gesättigte Körper einen Theil seiner Elemente verlieren kann, indem alsdann unvollständige Moleküle entstehen, so begreift

*) Es reicht in der That zum Bestehen eines Körpers nicht hin, dass die ihn constituirenden Atome die Zahl von Attractionscentren besitzen, ohne welche die Gruppirung unmöglich wäre; es bedarf ausserdem noch der die Stabilität einer Gruppe bewirkenden Verwandtschaftskraft (Wahlverwandtschaft). Wenn z. B. drei vierwerthige und acht einwerthige Atome weniger Neigung haben, ein einziges Molekül von der Form:



zu bilden, als vier Moleküle von der Formel:

so ist klar, dass sich die Atomgruppe $R^{IV}_3 R'_8$ niemals bildet.

man, dass ausserdem jeder der unter die im Vorhergehenden beschriebenen allgemeinen Formeln fallenden Körper nach einander 1, 2, 3, 4, 5 . . . . . *n* Moleküle des einatomigen Elementes verlieren kann, wodurch dann neue nicht gesättigte Verbindungen entstehen. (Diese neuen Verbindungen nennt man nach Lourenço Anhydrogenide, wenn das von ihnen abgegebene einatomige Element Wasserstoff ist.)

Zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff z. B. sind theoretisch alle in der folgenden Tabelle angeführten Verbindungen möglich.

Gesättigte Verbindungen.	**Ungesättigte Verbindungen.**				
$C\,H_4$	$C\,H_2$	. . .	. . .	. . .	. . . . . .
$C_2\,H_6$	$C_2\,H_4$	$C_2\,H_2$	. . .	. . .	. . . . . .
$C_3\,H_8$	$C_3\,H_6$	$C_3\,H_4$	$C_3\,H_2$	. . .	. . . . . .
$C_4\,H_{10}$	$C_4\,H_8$	$C_4\,H_6$	$C_4\,H_4$	$C_4\,H_2$	. . . . . .
$C_5\,H_{12}$	$C_5\,H_{10}$	$C_5\,H_8$	$C_5\,H_6$	$C_5\,H_4$	$C_5\,H_4-2m$
$C_6\,H_{14}$	$C_6\,H_{12}$	$C_6\,H_{10}$	$C_6\,H_8$	$C_6\,H_6$	$C_6\,H_6-2m$
$C_7\,H_{16}$	$C_7\,H_{14}$	$C_7\,H_{12}$	$C_7\,H_{10}$	$C_7\,H_8$	$C_7\,H_8-2m$
$C_8\,H_{18}$	$C_8\,H_{16}$	$C_8\,H_{14}$	$C_8\,H_{12}$	$C_8\,H_{10}$	$C_8\,H_{10}-2m$
$C_9\,H_{20}$	$C_9\,H_{18}$	$C_9\,H_{16}$	$C_9\,H_{14}$	$C_9\,H_{12}$	$C_9\,H_{12}-2m$
$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{14}-2m$
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . . . .
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-6}	$C_nH_{2n-6-2m}$

Gleichfalls ist es begreiflich, dass eine Reihe von Verbindungen existiren kann, die den eben erwähnten analog sind, wo der Kohlenstoff statt mit Wasserstoff mit andern einfachen oder zusammengesetzten Radikalen verbunden ist. Ebenso giebt es Reihen, in welchen an der Stelle des Kohlenstoffs die andern vieratomigen Metalloide, wie Silicium, Zirconium, Zinn und Titan stehen.

Doch ist eine solche Reihe nur für den Kohlenstoff ziemlich vollständig bekannt, von dem man die Mehrzahl der in obiger Tabelle angeführten Verbindungen darstellen kann, sowohl die mit Wasserstoff, als die entsprechenden Chlor- oder Bromverbindungen.

Beim Silicium kennt man nur den Siliciumwasserstoff SiH_4, und das Silicium-Chlorid, -Bromid und -Fluorid:

$$SiCl_4, SiBr_4 \text{ und } SiFl_4.$$

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine Wasserstoffverbindung des Zinns, ebensowenig als eine solche des Zirconiums und Titans zu erhalten. Man kennt die Zinnchloride, Bromide und Fluoride $SnCl_2$, $SnCl_4$; $SnBr_2$, $SnBr_4$; und $SnFl_2$, $SnFl_4$; ebenso wie das Zirconiumchlorid $ZrCl_4$, die beiden gesättigten Chloride des Titans $TiCl_4$ und Ti_2Cl_6, und dessen Fluorid $TiFl_4$ bekannt sind.

Alle in diese Gruppe gehörigen Metalloide können sich mit den zweiatomigen Metalloiden vereinigen; jedes bildet alsdann zwei Oxyde und zwei Sulfide von den allgemeinen Formeln:

$$R^{iv}X'' \text{ und } R^{iv}X''_2.$$

Doch ist das Siliciumprotoxyd nicht mit Sicherheit, das Zirconiumprotoxyd sowie das Kohlenstoff- und das Titanprotosulfid ganz und gar nicht bekannt. Dagegen hat man ein Titansesquioxyd Ti_2O_3 dargestellt, das dem Chlorid Ti_2Cl_6 entspricht.

Durch Verbindung mit Alkalisulfid können die Sulfide dieser Körper alle Sulfosalze bilden.

Die Bioxyde sind sämmtlich Säureanhydride; die des Zirconiums und Thoriums können jedoch auch als basische Anhydride auftreten. Die Protoxyde verhalten sich bald wie basische Anhydride, bald wie basische und Säureanhydride zu gleicher Zeit, bald wie keine von beiden.

Fünfte Gruppe: Fünfatomige Metalloide.

Stickstoff $\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 14. Molekulargewicht = 28.

Der Stickstoff ist zu $^4/_5$ der Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft; man stellt ihn dar:

1) Indem man Phosphor in eine mit Luft gefüllte Glocke bringt und diese bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen lässt, bis das Gasvolum sich nicht mehr vermindert, d. h. bis aller Sauerstoff durch den Phosphor absorbirt worden ist.

2) Indem man Phosphor in einer mit Luft gefüllten und unter Wasser abgesperrten Glocke verbrennt; der alsdann auf Kosten des Sauerstoffs der Luft entstehende Phosphorsäureanhydrid löst sich im Wasser zu Metaphosphorsäure auf, während in der Glocke fast reiner Stickstoff zurückbleibt.

3) Indem man durch eine mit Kupferspähnen angefüllte, bis zur dunklen Rothglühhitze gebrachte Röhre atmosphärische Luft leitet; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Metall, und das entweichende Gas besteht aus reinem Stickstoff, den man auffangen kann, sobald die das Entbindungsrohr anfüllende Luft ausgetrieben worden ist.

4) Indem man Chlorgas auf wässrige Ammoniaklösung einwirken lässt.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{8NH_3} + \underset{\text{Chlor.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Ammonium-chlorid.}}{6NH_4Cl} + \underset{\text{Stickstoff.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}$$

Man verfährt hierbei gewöhnlich so, dass man einen Strom von Chlorgas durch eine dreihalsige zur Hälfte mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllte Woulff'sche Flasche leitet und das entweichende Gas auffängt.

Man muss bei dieser Operation auf das Genaueste Acht haben, dass das Ammoniak stets im grossen Ueberschuss vorhanden sei; vernachlässigt man dieses, so kann durch die Einwirkung des Chlors auf das Ammoniumchlorid Chlorstickstoff entstehen, welcher alsdann als ein im höchsten Grade explosiver Körper die Ursache von grossen Unglücksfällen sein könnte.

5) Indem man eine Lösung von Ammoniumnitrit kocht; es entsteht Wasser und freier Stickstoff.

$$\underset{\text{Ammoniumnitrit}}{\left.\begin{matrix}NO\\NH_4\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Stickstoff.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}$$

Der Stickstoff ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmakloses Gas. Sein specifisches Gewicht ist gleich 0.972; Wasser löst von diesem Gas nur etwa $\frac{25}{1000}$ seines Volums auf.

Der Stickstoff brennt weder selbst, noch kann er die Verbrennung unterhalten. Pflanzen und Thiere können darin nicht fortbestehen; sie sterben darin aus Mangel an Sauerstoff, denn der Stickstoff selbst ist nicht giftig, wie schon der Umstand beweist, dass er ein Bestandtheil der Luft ist.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff nur dann direkt, wenn man diesen letzteren Körper vorher durch den elektrischen Funken oder auf eine andere Weise in Ozon verwandelt hat; auch scheint die Gegenwart einer kräftigen Base zur Vollendung der Verbindung nöthig zu sein.

In der Rothglühhitze verbindet sich der Stickstoff direkt mit dem Bor und Titan.

Gleichfalls verbindet er sich direkt in der Rothglühhitze mit dem Kohlenstoff, wenn dieser Körper vorher mit Kalium- oder Natriumcarbonat gemengt worden ist; die in diesem Falle entstehende Verbindung trägt den Namen Kalium- (resp. Natrium-)cyanid und hat die Formel CNK (resp. CNNa).

Wasserstoff verbindet sich nur indirekt mit dem Stickstoff.

In gewissen Bergwerken findet sich reiner Stickstoff vor. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Oxydation der in den Bergwerken befindlichen Eisen- oder Kupfersulfide.

Verbindungen des Stickstoffs mit den vorher betrachteten Metalloiden.

Ammoniak NH_3. Glüht man stickstoffhaltige organische Substanzen, oder überlässt man sie dem Fäulnissprocesse, so entsteht Ammoniak. Allgemein kann man sagen, dass in allen Fällen, wo Stickstoff und Wasserstoff sich bei Gegenwart einer Säure im Status nascendi begegnen, Salze von der allgemeinen Formel NH_4R entstehen, wo R irgend einen Salzbildner bezeichnet. Diese Salze mit einer Base, z. B. mit Kalk destillirt, liefern in Freiheit gesetztes Ammoniak in Form eines Gases.

$$2NH_4Cl + \left.\begin{matrix} Ca'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} Ca'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)$$

Ammonium-chlorid. Calciumhydrat. Calcium-chlorid. Wasser. Ammoniak.

Das so erhaltene Gas leitet man dann durch eine mit Stücken von kaustischem Kaliumhydrat oder Kalk angefüllte Röhre, die das bei der Reaction zugleich mitgebildete Wasser zurückhält, und fängt es alsdann in einem über Quecksilber abgesperrten Recipienten auf.

Das Ammoniak ist bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger Körper, der jedoch durch grosse Kälte

oder starken Druck in eine Flüssigkeit umgewandelt werden kann. Es lässt sich selbst in den festen Aggregatzustand überführen und ist alsdann eine weisse, durchsichtige Substanz, die ihren Schmelzpunkt bei — 75⁰ hat.

Im Gaszustande ist das Ammoniak farblos, von stechendem Geruch; sein specifisches Gewicht beträgt 0.591; Wasser löst davon ungefähr sein 500faches Volumen.

Bei dunkler Rothglühhitze, oder unter dem lange andauernden Einflusse des elektrischen Funkens, zersetzt sich das Ammoniakgas in seine Elemente; man beobachtet alsdann, dass das Gasvolum um die Hälfte zunimmt.

Das Ammoniakgas löscht die in der Verbrennung begriffenen Körper aus. In der Luft brennt es nicht, wohl aber in reinem Sauerstoff; die hierbei entstehenden Produkte sind Wasser und freier Stickstoff; leitet man ein Gemenge von Ammoniakgas und Sauerstoff über Platinschwamm, so entsteht Wasser und Salpetersäure.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Salpetersäure.}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Chlor und Brom wirken auf Ammoniak ein, indem sie neben freiem Stickstoff Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bilden. Mit Jod erhält man eine explodirende Verbindung.

Schwefel wirkt erst bei hoher Temperatur auf Ammoniak ein; es entsteht Ammoniumsulfhydrat und freier Stickstoff.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{10NH_3} + \underset{\text{Schwefel.}}{3\left(\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Ammoniumsulfhydrat.}}{6\left(\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Stickstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}\right)}$$

Mit Kohlenstoff verwandelt sich das Ammoniak in der Rothglühhitze in Ammoniumcyanid.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{2NH_3} + \underset{\text{Kohlenstoff.}}{C} = \underset{\text{Ammonium-cyanid.}}{NH_4CN} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Erhitzt man die Alkalimetalle in einem Strom von trockenem Ammoniakgas, so substituiren sie in diesem ein Atom Wasserstoff und geben Verbindungen, welche man allgemein als Amide bezeichnet.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)} + \underset{\text{Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kaliumamid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Unter dem Einfluss einer noch stärkeren Hitze gehen diese Verbindungen wieder in gewöhnliches Ammoniak und in Ammoniak, in welchem die drei Wasserstoffe durch Alkalimetall ersetzt sind, über.

$$3\left(\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\Bigg\} N\right) = \begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\Bigg\} N + 2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Bigg\} N\right)$$

Diese Verbindungen spalten sich endlich bei einer noch höheren Temperatur in Metall und freien Stickstoff.

$$\underset{\text{Stickstoffkalium.}}{2K_3N} = \underset{\text{Kalium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Stickstoff.}}{\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\Big\}}$$

Ammoniakgas bläut die geröthete Lakmustinktur und verbindet sich direkt mit Säuren zu Salzen. Diese Eigenschaft hängt mit der Fünfatomigkeit des Stickstoffs zusammen, die sich unter Bildung von Verbindungen des Typus NX_5 zu sättigen bestrebt. Das Ammoniakgas verbindet sich in gleicher Weise mit den Säureanhydriden; doch besitzen die so erhaltenen Produkte keine der die Salze charakterisirenden Eigenschaften. (Siehe Amide.)

Die Ammoniaksalze haben sowohl in ihren Krystallformen, als in ihren Reactionen mit den Alkalisalzen die grösste Aehnlichkeit. Diese Analogie lässt sich dadurch erklären, dass man in ersteren Salzen die Gruppe NH_4 (Ammonium) annimmt, welche die Rolle eines zusammengesetzten, einatomigen und elektropositiven Radikals spielt. Alle Einwürfe, die man dieser Annahme entgegenstellte, sind vor der Theorie der Werthigkeit der Elemente gefallen.

Zersetzt man Salmiak durch den elektrischen Strom in Gegenwart von Quecksilber, indem man nämlich die negative Elektrode in dasselbe eintauchen lässt, so bemerkt man, wie das Quecksilber sich beträchtlich aufbläht. Destillirt man weiter die gebildete teigartige Masse, so zersetzt sie sich in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff; und zwar bemerkt man, dass sich auf je ein Molekül freiwerdendes Ammoniak ein Atom Wasserstoff entwickelt. Hieraus folgt, dass der elektrische Strom das Ammoniumchlorid NH_4,Cl in Chlor und Ammonium NH_4 zersetzt, gerade so, wie es das Natriumchlorid in Chlor und Natrium zersetzt. Der Umstand, dass das Ammonium nicht zurückbleibt, wenn man das Quecksilber verdampft, erklärt sich dadurch, dass es im Zustand der Freiheit unbeständig ist.

Auch durch Zersetzung des Ammoniumchlorids vermittelst Kalium- oder Natriumamalgam kann man die im Vorhergehenden beschriebene

Quecksilberverbindung erhalten. Das Alkalimetall tritt alsdann direkt an die Stelle des Ammoniums. Diese Quecksilberverbindung muss als ein Amalgam des Ammoniums aufgefasst werden.

Die wässrige Lösung des Ammoniakgases, die sogen. Ammoniakflüssigkeit, ist eine sehr häufig angewandte Substanz; man stellt sie dar, indem man einen Strom von Ammoniakgas in eine Reihe Woulff-scher Flaschen leitet.

Es gelingt durch Erhitzen der Ammoniakflüssigkeit, das sämmtliche in Wasser gelöste Ammoniakgas auszutreiben.

In der Medizin braucht man die Ammoniakflüssigkeit als Zugmittel, und giebt es auch manchmal in wenigen Tropfen innerlich.

Gewisse Ammoniaksalze, vor Allem das Ammoniumacetat, sind die Hauptbestandtheile der sogenannten Riechsalze.

Chlor-, Brom- und **Jodstickstoff.** Lässt man Chlor auf Ammoniaksalze einwirken, die in Wasser gelöst sind, so bildet sich eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Formel NCl_3 ausgedrückt wird, der Chlorstickstoff.

Dieselbe Verbindung erhält man auch durch die Elektrolyse einer concentrirten Salmiaklösung.

Der Chlorstickstoff ist eine Flüssigkeit von gelblicher Farbe und stechendem und erstickendem Geruch, die beim Erwärmen oder schon in Berührung mit gewissen Substanzen mit der allergrössten Heftigkeit explodirt, indem sie in Stickstoff und Chlor zerfällt.

Durch Einwirkung dieser Flüssigkeit auf Kaliumbromid erhält man den Bromstickstoff NBr_3.

Freies Jod wirkt gleichfalls auf Ammoniak unter Bildung einer stickstoffhaltigen Verbindung, die jedoch, je nach der Art ihrer Darstellung, eine veränderliche Zusammensetzung haben kann.

Nach Stahlschmidt wird die Zusammensetzung der durch die Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf wässriges Ammoniak erhaltenen Verbindung durch NJ_3 ausgedrückt, während man durch Behandeln einer alkoholischen Jodlösung mit alkoholischem Ammoniak einen Körper von der Zusammensetzung NJ_2H erhält.

Die Brom- und Jodverbindungen des Stickstoffs explodiren gerade wie dessen Chlorverbindung. Will man mit einem dieser Körper Versuche anstellen, so ist die allerhöchste Vorsicht anzurathen und sind vor Allem zu grosse Mengen zu vermeiden.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs sind folgende:
- das Stickstoffoxydul (Stickprotoxyd) N_2O;
- das Stickstoffoxyd (Stickstoffbioxyd) NO;
- der Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 und die ihm entsprechenden Nitrite MNO_2;
- die Untersalpetersäure NO_2;
- der Salpetersäureanhydrid N_2O_5 und die ihm entsprechenden Nitrate MNO_3.

Stickstoffoxydul (Stickstoffprotoxyd) N_2O. Man erhält diese Verbindung:

1) Indem man getrocknetes Ammoniumnitrat in einer kleinen Glasretorte erwärmt.

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + N_2O$$

Ammoniumnitrat. Wasser. Stickstoffoxydul.

2) Durch Erhitzen eines Nitrosulfates:

$$K_2SN_2O_5 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + N_2O$$

Kaliumnitrosulfat. Kaliumsulfat. Stickstoffoxydul.

3) Indem man ein Gemenge von Schwefeligsäureanhydrid und Stickstoffoxyd einige Zeit in Gegenwart von Wasser auf einander wirken lässt und dann den Ueberschuss von Schwefeligsäureanhydrid durch Kaliumhydrat absorbirt.

$$SO_2 + 2NO + H_2O = \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + N_2O$$

Schwefeligsäureanhydrid. Stickstoffoxyd. Wasser. Schwefelsäure. Stickstoffoxydul.

4) Lässt man Stickstoffoxyd längere Zeit mit Eisenfeilspähnen in Berührung, so absorbirt das Eisen die Hälfte des Sauerstoffs des Stickstoffoxydes, welches so in Stickstoffoxydul umgewandelt wird.

$$4NO = 2N_2O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Stickstoffoxyd. Stickstoffoxydul. Sauerstoff.

Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von etwas süsslichem Geruch; Wasser löst $^4/_5$ seines Volums davon auf; sein specifisches Gewicht beträgt 1.527.

Bei 0° und 30 Atmosphären Druck wird das Stickstoffoxydul flüssig; es ist alsdann eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die bei — 88° kocht und bei ihrem Verdunsten im luftleeren Raum voluminöse Krystalle absetzt. Die bei diesem Verdunsten hervorgebrachte Kälte ist so gross, dass Alkohol, den man mit der verdampfenden Flüssigkeit in Berührung bringt, so dickflüssig wird, dass man ihn mit dem Gefässe, in welchem er enthalten ist, umdrehen kann, ohne dass er herausfliesst.

Das Stickstoffoxydul ist eine wenig beständige Verbindung, die ihren Sauerstoff an brennbare Körper mit Leichtigkeit abgiebt. Es findet daher auch die Verbrennung organischer Substanzen, des Schwefels, Phosphors und Wasserstoffs in diesem Gase mit viel grösserer Energie als in gewöhnlicher Luft statt; die Flammenerscheinung ist bei vielen Körpern so glänzend, dass man das Gas mit dem Sauerstoffgas zu verwechseln geneigt sein könnte (cfr. pag. 122).

Das Stickstoffoxydul ist respirabel, doch hat es eine eigenthümlich berauschende Wirkung und erzeugt eine von Lachlust und Hallucinationen begleitete Trunkenheit. Wegen dieser Wirkungen hat man das Gas wohl auch Lustgas genannt. Länger eingeathmet wird das Gas dem Organismus schädlich.

Die Analyse des Stickstoffoxyduls geschieht durch Erhitzen eines bekannten Volums desselben in einer gebogenen Glasröhre mit einem Natriumkügelchen.

Das Metall bemächtigt sich des Sauerstoffs und es bleibt ein dem angewandten Volum Stickstoffoxydul gleiches Volum Stickstoff zurück.

Zieht man nun von der Dichtigkeit des Stickstoffoxyduls	1.527
ab die Dichtigkeit des Stickstoffs	0.977
so bleibt	0.550.

Dieser Rest kommt der halben Dichtigkeit des Sauerstoffs sehr nahe. Zwei Volume Stickstoffoxydul enthalten also zwei Volume Stickstoff und ein Volum Sauerstoff; die unter Condensation von $^1/_3$ mit einander vereinigt sind.

Stickstoffoxyd (Stickstoffbioxyd) NO. Man stellt diesen Körper dar

1) Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer, welche beiden Körper man in einer zweihalsigen Flasche auf einander wirken lässt, der ähnlich, welcher man sich zur Darstellung des Wasserstoffs bedient.

$$8\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 3Cu''$$

Salpetersäure. Kupfer.

$$= 3\left(\begin{matrix}Cu''\\(NO_2)_2\end{matrix}\Big\}O_2\right) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2NO$$

Kupfernitrat. Wasser. Stickstoffoxyd.

2) Indem man eine verdünnte Säure auf ein Nitrit einwirken lässt: die hierbei freiwerdende salpetrige Säure spaltet sich in Gegenwart von Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd. Es scheint, dass das Wasser bei diesem Process nur durch seine Gegenwart wirkt.

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

Salpetrige Säure. Stickstoffoxyd. Salpetersäure. Wasser.

3) Durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenprotochlorid, Chlorwasserstoffsäure und Kaliumnitrat:

$$6\left(\begin{matrix}Fe''\\Cl_2\end{matrix}\Big\}\right) + 8\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Eisenprotochlorid. Chlorwasserstoffsäure. Kaliumnitrat.

$$= 3\left(\begin{matrix}Fe_2\\Cl_6\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2NO$$

Eisenperchlorid. Kaliumchlorid. Wasser. Stickstoffoxyd.

Das Stickstoffoxyd ist ein permanentes, farbloses Gas von einem specifischem Gewicht von 1.039; es löst sich in seinem 20fachen Volum Wasser.

Das Stickstoffoxyd kann sich weder bei Gegenwart von Wasser in eine Säure verwandeln, noch mit Basen Salze bilden; es ist also kein Säureanhydrid.

Es verbindet sich direkt mit dem Sauerstoff der Luft zu rothen, aus Untersalpetersäure bestehenden Dämpfen.

$$2NO + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2NO_2$$

Stickstoffoxyd. Sauerstoff. Untersalpetersäure.

Ist die Menge des hinzugekommenen Sauerstoffs auf ein Volum für vier Volume Stickoxyd beschränkt, so bildet sich keine Untersalpetersäure, sondern Salpetrigsäureanhydrid.

$$4NO + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2N_2O_3$$

Stickstoffoxyd. Sauerstoff. Salpetrigsäureanhydrid.

In der Rothglühhitze zersetzt sich das Stickoxyd in Untersalpetersäure und freien Stickstoff:

$$\underset{\text{Stickstoffoxyd.}}{4NO} = \underset{\text{Stickstoff.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Untersalpetersäure.}}{2NO_2}$$

Es löst sich in einer Lösung von Eisenprotosulfat. Die anfangs hellgrüne Lösung dieses Salzes nimmt beim Durchleiten des Gases eine braune Farbe an, die mit zunehmender Absorption intensiver wird; fügt man dann zu einer solchen Lösung Kaliumhydrat hinzu und erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, während das Eisenprotoxyd gleichzeitig in Eisensesquioxyd übergeht.

Das Stickstoffoxyd wird auch durch Lösungen von Kaliummanganat und Permanganat absorbirt.

Obgleich das Stickstoffoxyd reicher an Sauerstoff als das Stickstoffoxydul ist, so vermag es doch in Folge seiner grösseren Stabilität die Verbrennung weniger als letzteres zu unterhalten. Doch verbrennen solche Körper, wie z. B. Phosphor und Kohle, die zum Sauerstoff eine grosse Verwandtschaft haben, im Stickstoffoxyd unter heller Lichterscheinung, wenn man sie vor dem Eintauchen angezündet hat.

Die Analyse des Stickstoffoxyds stellt man in derselben Art an, wie die des Stickstoffoxyduls. Man findet dabei, dass zwei Volume dieses Gases gleiche Volume Stickstoff und Sauerstoff enthalten, die sich ohne Condensation vereinigt haben.

Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 und **Nitrite** MNO_2. Man stellt den Salpetrigsäureanhydrid dar:

1) Indem man ein Gemenge von vier Volumen Stickstoffoxyd und einem Volum Sauerstoff in einen abgekühlten Recipienten leitet.

2) Durch Zersetzung der Untersalpetersäure, vermittelst Wasser, bei niedriger Temperatur:

$$\underset{\text{Untersalpetersäure.}}{4NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Salpetersäure.}}{2HNO_3} + \underset{\text{Salpetersäureanhydrid.}}{N_2O_3}$$

Der Salpetrigsäureanhydrid ist eine blaue, sehr bewegliche und sehr unbeständige Verbindung, die bei etwa 0^0 kocht.

In gewöhnlicher Temperatur, bei Gegenwart von Wasser, zersetzt sie sich in Stickstoffoxyd und Salpetersäure, nach der Gleichung:

$$3N_2O_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 4NO + 2HNO_3$$

Salpetrigsäure-anhydrid. Wasser. Stickstoffoxyd. Salpetersäure.

Man erhält die Nitrite (die dem Salpetrigsäureanhydrid entsprechenden Salze) durch Erhitzen der Nitrate. Von allen Nitriten eignen sich das Kalium- und das Natriumnitrit am besten zur Darstellung. Es sind Salze mit sehr wohlausgeprägten Eigenschaften.

Das Ammoniumnitrit zerfällt schon bei Anwendung von sehr mässiger Hitze in Wasser und freien Stickstoff.

Die Analyse des Salpetrigsäureanhydrids konnte bis jetzt nicht direkt angestellt werden; man leitet die Zusammensetzung dieser Verbindung aus der der ihr entsprechenden Salze ab.

Untersalpetersäure NO_2. Dieselbe wird dargestellt:

1) Indem man ein Gemenge von zwei Volumen Stickstoffbioxyd und ein Volum Sauerstoff in einen stark abgekühlten Recipienten leitet.

2) Indem man absolut trockenes Bleinitrat in der Hitze zersetzt und die Zersetzungsprodukte in einer stark abgekühlten Vorlage auffängt.

$$2\left[Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right.\right] = 2PbO + 4NO_2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Bleinitrat. Bleioxyd. Untersalpetersäure. Sauerstoff.

Die Untersalpetersäure ist unter 9° ein fester Körper, bei höherer Temperatur wird sie flüssig bis zu 22°, wo sie siedet.

Zwischen 0° und 22° nimmt die ursprünglich fahlgelbe Untersalpetersäure eine immer mehr ins Braune übergehende Farbe an, je höher die Temperatur steigt. Die Dämpfe der Verbindung sind intensiv rothbraun. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 1.72.

Die Untersalpetersäure röthet blaues Lakmuspapier; doch ist diese Einwirkung der Verbindung selbst nicht zuzuschreiben, sondern sie ist das Resultat ihrer Zersetzung durch die im Lakmus enthaltenen Basen.

Basen und basische Anhydride verwandeln die Untersalpetersäure in ein Gemenge von Nitraten und Nitriten.

$$2NO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}NO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Untersalpetersäure. Kaliumhydrat. Kaliumnitrit. Kaliumnitrat. Wasser.

Auch in Berührung mit Wasser geht sie in Salpetersäure und Salpetrigsäureanhydrid über, verwandelt sich dabei aber weiter, in Folge der Unbeständigkeit des letzteren, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

$$\underset{\text{Untersalpetersäure.}}{3NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure.}}{2HNO_3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd.}}{NO}$$

Da die Entstehung des Stickstoffoxydes später als die des Salpetrigsäureanhydrides erfolgt, muss hier bemerkt werden, dass man alle Glieder der vorhergehenden Gleichung verdoppeln müsste.

Man kann die Untersalpetersäure in der Weise analysiren, dass man eine bestimmte Menge der Verbindung abwägt, sie verdampft und diese Dämpfe über Kupferspäne leitet, die man bis zur Rothgluth erhitzt hat. Der Sauerstoff bleibt alsdann mit dem Metall verbunden, während man den freigewordenen Stickstoff in einem getheilten Cylinder auffängt und misst; den Sauerstoff bestimmt man aus der Differenz.

Salpetersäureanhydrid $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$. Der während längerer Zeit unbekannte Salpetersäureanhydrid wurde zuerst von Deville dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde ein absolut trockener Chlorstrom über gleichfalls getrocknetes Silbernitrat geleitet, während man bei dem Versuch die Temperatur auf 95° erhielt. Die Verbindung ist ein fester, in rhombischen Prismen krystallisirender, bei 30° schmelzender und bei 47° flüchtiger Körper.

Der Salpetersäureanhydrid ist ein wenig beständiger Körper, der bei Gegenwart von Wasser durch doppelte Zersetzung in Salpetersäure übergeht.

$$\underset{\text{Salpetersäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Salpetersäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$. Lässt man durch ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in Gegenwart einer Lösung von Kaliumhydrat längere Zeit den elektrischen Funken schlagen, so ozonisirt sich der Sauerstoff und wirkt unter Bildung von Kaliumnitrat auf den Stickstoff und das Kaliumhydrat ein.

Die Nitrate entstehen auch dann, wenn sich organische Substanzen bei einer Temperatur von 20—30° in Gegenwart von Wasser

und Alkalicarbonaten an der Luft zersetzen. In Peru endlich finden sich in der Erde beträchtliche Lager natürlich vorkommenden Natriumnitrates.

Die Salpetersäure wird durch Destillation der Nitrate mit so viel Schwefelsäure dargestellt, als zur Darstellung des sauren Sulfates nöthig ist.

$$\left.\begin{matrix} NO_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad = \quad \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Na \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Natriumnitrat. Schwefelsäure. saures Natriumsulfat. Salpetersäure.

Bei Anwendung von nur der Hälfte Schwefelsäure würde die Reaction zwar ebensowohl stattfinden, man müsste aber um so stärker erhitzen, welcher Umstand die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure herbeiführen würde.

Dann reinigt man die Salpetersäure, indem man sie über Bleinitrat destillirt, welches die bei der ersten Operation mit übergerissene Schwefelsäure zurückhält. Bei dieser Destillation trennt man zugleich die zuerst übergehenden untersalpetersäurehaltigen Produkte ab.

Die so erhaltene normale Salpetersäure ist eine farblose, riechende, sehr corrosive Flüssigkeit, die die Haut gelb färbt und zerstört. Bei 20^0 hat dieselbe ein specifisches Gewicht von 1,552; sie siedet bei 86^0 und erstarrt bei — 49^0.

Die Salpetersäure zersetzt sich unter dem Einfluss des Lichts in Untersalpetersäure, deren Gegenwart häufig die Ursache der gelben Farbe ersterer Säure ist, in Sauerstoff und in Wasser. Dieses Wasser verbindet sich mit der noch nicht zersetzten Säure und verleiht derselben dadurch grössere Beständigkeit.

Eine ähnliche Zersetzung beobachtet man auch bei der Destillation der Salpetersäure. Sie beginnt bei 86^0 zu sieden, je mehr sie aber siedet, um so mehr zersetzt sie sich zum Theil, wobei sich das gebildete Wasser mit der nicht zersetzten Säure verbindet und deren Siedepunkt erhöht. So steigt die Temperatur allmälig bis zu 123^0, wo sie constant wird; die alsdann hierbei übergehende Flüssigkeit entspricht der Zusammensetzung $(HNO_3)_2 + 3aq$. Dieselbe ist ein wohlausgesprochenes Hydrat von viel grösserer Beständigkeit als die normale Säure und bildet die gewöhnliche Salpetersäure des Handels.

Mit Ausnahme des Sauerstoffs, des Chlors, des Broms und des Stickstoffs zersetzen alle Metalloide die Salpetersäure, indem sie sich eines Theiles ihres Sauerstoffs bemächtigen. Es bildet sich alsdann

entweder eine von dem angewandten Metalloid abgeleitete Säure oder in einigen seltenen Fällen ein basisches Oxyd, welches in Berührung mit dem Ueberschuss von Salpetersäure zu einem Salz zusammentritt, wie dies beim Wismuth und Zirconium der Fall ist.

Die Salpetersäure greift alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes, Platins, Iridiums, Rhodiums und Rutheniums an. Die Metalle bemächtigen sich eines Theils ihres Sauerstoffs und gehen in basische Oxyde über, die sich weiter in Gegenwart von noch unzersetzter Säure in die entsprechenden metallischen Nitrate verwandeln.

Bei allen diesen Reactionen wird Stickstoffoxyd frei; dies ist jedoch ein sekundäres Produkt, indem zuerst salpetrige Säure entsteht, die sich weiter in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd umsetzt.

Es ist auffallend, dass die normale Säure mit geringerer Leichtigkeit auf Metalle einwirkt als das Hydrat von der Zusammensetzung $(HNO_3)_2 + 3aq$. Dies scheint daher zu kommen, dass die bei der Reaction gebildete salpetrige Säure bei der Anwendung von normaler Säure eine zu ihrer Umsetzung nicht hinreichende Wassermenge vorfindet.

Gleichzeitig mit allen soeben besprochenen Reactionen geht stets die Zersetzung einer gewissen Wassermenge vor sich, wobei Wasserstoff frei wird. Im Status nascendi wandelt dieser letztere einen Theil der Salpetersäure in Ammoniumnitrat um.

$$2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O$$

Salpetersäure. Wasserstoff. Wasser. Ammoniumnitrat.

Die normale Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit auf viele organische Substanzen ein; es entsteht neben Wasser eine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung als die ursprüngliche Substanz angesehen werden kann, in welcher das einatomige Radikal NO_2 an die Stelle eines Wasserstoffs getreten ist.

$$C_6H_6 + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = C_6H_5(NO_2) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzol. Salpetersäure. Nitrobenzol. Wasser.

Eine derartige Substitution nennt man Substitution durch Nitrirung.

Mischt man Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt das Gemisch, so wirken beide Säuren auf einander ein. Es entsteht Wasser, während gleichzeitig Stickstoffoxyd und Chlor in Freiheit gesetzt werden.

$$2HNO_3 + 6HCl = 4H_2O + 2NO + 3\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix}$$

Salpetersäure. Chlorwasserstoffsäure. Wasser. Stickoxyd. Chlor.

Wenn nun die Flüssigkeit aus nichts anderem als der erwähnten Mischung besteht, so verbinden sich das Stickstoffoxyd und das Chlor, wobei die von Gay-Lussac entdeckten und unter dem unpassenden Namen der

Chlorsalpetrigen Säure . . . $ClNO$

und der Chloruntersalpetersäure . . . Cl_2NO

bezeichneten Verbindungen entstehen.

Enthält die Mischung der beiden Säuren dagegen einen anderen Körper, sei es nun ein Metall oder ein Metalloid, so bemächtigt sich dieser Körper des Chlors und löst sich entweder zu einem Chloride auf oder er oxydirt sich auf Kosten des Wassers, dessen Wasserstoff sich dann mit dem Chlor verbindet. Ganze analoge Erscheinungen finden statt, wenn man den Versuch anstatt mit Chlorwasserstoffsäure, mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure anstellt.

Da ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure das Lösungsmittel für das Gold ist, so hat man aus diesem Grunde einem derartigen Gemisch den Namen Königswasser gegeben.

Die Zusammensetzung der Salpetersäure ermittelt man mit Hülfe des Bleinitrats. Man glüht ein bekanntes Gewicht dieses Salzes stark und wiegt das zurückbleibende reine Bleioxyd. Aus dem gefundenen Gewicht leitet man das Gewicht des im Nitrat enthaltenen Bleies ab; andererseits zersetzt man ein bekanntes Gewicht Bleinitrat durch die Hitze in einer mit Kupferspänen angefüllten Röhre und bestimmt volumetrisch die Menge des hierbei freigewordenen Stickstoffs.

Zieht man nun von dem Gewichte des Bleinitrats das des Stickstoffes und das des Bleies ab, so bleibt als Differenz das Gewicht des Sauerstoffs.

Schliesslich wiegt man eine bestimmte Menge Salpetersäure und verwandelt sie durch Erhitzen mit Mennige in Bleinitrat. Aus dem Gewicht des erhaltenen Nitrates berechnet man dann das Gewicht des Stickstoffs und des Sauerstoffs, welches im Salze und folglich auch in der ursprünglichen Säure vorhanden sind, und hat schliesslich nur das Gewicht dieser beiden Elemente von dem der ursprünglich angewandten Säure abzuziehen, um durch die Differenz die Wasserstoffmenge zu erhalten.

Phosphor $\left.\begin{matrix}P_2\\P_2\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 31. Molekulargewicht = 124.

Der Phosphor wird aus der Knochenasche dargestellt, in welcher er als neutrales Calciumphosphat $\left.\begin{matrix}(PO''')_2\\Ca''_3\end{matrix}\right\}O_6$ neben Calciumcarbonat enthalten ist.

Um den Phosphor aus diesem Material darzustellen, digerirt man die Knochenasche während 24 Stunden mit Schwefelsäure, wobei sich unlösliches Calciumsulfat und saures, in Wasser lösliches Calciumphosphat bildet, während gleichzeitig Kohlensäureanhydrid entweicht.

1) $\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2$

Calciumcarbonat. Schwefelsäure. Calciumsulfat. Wasser. Kohlensäureanhydrid.

2) $\left.\begin{matrix}(PO''')_2\\Ca''_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2\right)$

neutrales Calciumphosphat. Schwefelsäure. Calciumsulfat.

$+ \left.\begin{matrix}(PO''')_2\\Ca''\\H_4\end{matrix}\right\}O_6$

saures Calciumphosphat.

Nach 24 Stunden behandelt man das Gemenge mit Wasser und filtrirt; das Filtrat wird weiter zur Syrupconsistenz eingeengt, dann mit pulverförmiger Kohle gemengt und bis zur Trockne eingedampft; schliesslich zerkleinert man diese Masse und bringt sie in eine bis zur Rothgluth erhitzte Steingutretorte; es entsteht alsdann Calciumpyrophosphat und Phosphorsäure, welch' letztere sich in der Retorte in Berührung mit der rothglühenden Kohle zu Kohlenoxyd, Wasserstoff und Phosphordampf umsetzt, den man in einem abgekühlten Recipienten auffängt. Folgende Gleichung drückt den hierbei vor sich gehenden Process aus:

$$4\left[\left.\begin{matrix}(PO''')_2\\Ca''\\H_4\end{matrix}\right\}O_6\right] + 10C = 2\left[\left.\begin{matrix}(PO''')_2\\Ca''_2\end{matrix}\right\}O_5\right] + 10CO$$

saures Calciumphosphat. Kohle. Calciumpyrophosphat. Kohlenoxyd.

$$+ 8\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + P_4$$

Wasser. Phosphor.

Wir schreiben diese Gleichung so, obwohl alle ihre Glieder durch zwei getheilt werden können, weil das Phosphormolekül vier Atome enthält und desshalb die geringste Menge, die bei einer Umsetzung austreten kann, durch P_4 ausgedrückt wird.

Zur weiteren Reinigung des Phosphors wird derselbe in eine gemslederne Haut gebracht, die man mit einem Knoten zuknüpft und in Wasser presst, welches eine Temperatur von 50—60° hat; der Phosphor schmilzt alsdann und dringt durch die Poren der Haut, während die dem Metalloide beigemengten Unreinigkeiten inwendig zurückgehalten werden.

Schliesslich saugt ein Arbeiter den unter Wasser geschmolzenen Phosphor mit einer Röhre an, schliesst das Ende der Röhre, die er im Munde hält, mit dem Finger, um das Herabfallen der flüssigen Säule zu verhindern, und bringt das Rohr in kaltes Wasser, in welchem der Phosphor in der Form einer Stange erstarrt; zuletzt entfernt er diese Stange aus dem Glasrohre, indem er dieselbe mit einem eisernen Stabe herausstösst.

Um den Phosphor vollständig rein zu erhalten, muss man ihn in einer Wasserstoffatmosphäre destilliren.

Vor ungefähr zehn Jahren schlug man vor, den Phosphor in der Weise aus der Knochenasche darzustellen, dass man ein Gemenge dieser Asche mit Kohle in einem Strom Chlorwasserstoffgas erhitzte. Dieser Prozess, der ausserdem noch den Vortheil haben würde, dass man auf diesem Wege den ganzen in den Knochen enthaltenen Phosphor gewinnen könnte, hat indessen bis auf den heutigen Tag noch keine praktische Anwendung gefunden.

Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 44° und kocht bei 290°; seine Dampfdichte ist 4.32. Aus dieser leitet sich sein Molekulargewicht zu 124 ab. Ein Phosphormolekül enthält also vier Atome, da das Atomgewicht des Phosphors 31 ist. Das specifische Gewicht des festen Phosphors beträgt 1.83.

Der Phosphor ist so weich, dass man ihn mit dem Nagel ritzen kann. Er ist in Wasser unlöslich; kaum löslich in Alkohol und Aether, sehr löslich in Schwefelkohlenstoff. Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff setzt ersteren beim Verdampfen in Rhombendodecaedern ab.

Der Phosphor ist gelblichweiss und durchsichtig; unter Wasser bedeckt er sich mit einer weissen, aus einer zahllosen Menge mikroskopischer Krystalle bestehenden Schicht; seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist so stark, dass er sich mit demselben schon bei

gewöhnlicher Temperatur verbindet. Ist der Phosphor in grosser Menge vorhanden, so ist die dabei frei werdende Hitze häufig zu seiner Entzündung hinreichend; doch hat diese Verbrennung in absolut trocknem Sauerstoff nicht statt, wenn letzteres Gas nicht sehr verdünnt ist. In Folge seiner leichten Brennbarkeit bewahrt man den Phosphor unter Wasser auf, und darf überhaupt beim Arbeiten mit diesem Element die nöthige Sorgfalt nicht aus den Augen lassen.

Der Phosphor leuchtet im Dunkeln; es ist noch unentschieden, ob diese Lichterscheinung die Folge einer langsamen Verbrennung sei.

Der Phosphor verbindet sich weder direkt mit dem Stickstoff, noch mit Wasserstoff, während Chlor, Brom und Jod, sowie Schwefel ihn mit Heftigkeit angreifen. Seine Verbindung mit Chlor und Brom geht unter Verbrennungserscheinungen vor sich. Sein Verbindungsbestreben zum Schwefel ist so gross, dass man sich der Gefahr bedeutender Explosionen aussetzt, wenn man diese Verbindung nicht unter Wasser vermittelt.

Der Phosphor ist ein sehr heftiges Gift.

Allotropische Modification des Phosphors. Setzt man den Phosphor der direkten Einwirkung des Sonnenlichtes aus, oder erwärmt man ihn während mehrerer Stunden in einem indifferenten Gas auf eine Temperatur von 235⁰ bis 250⁰, so geht im Phosphor eine merkwürdige Veränderung vor sich.

Er wird roth, undurchsichtig und in Schwefelkohlenstoff oder überhaupt in allen Lösungsmitteln unlöslich, während sein specifisches Gewicht = 2 wird. Man kann ihn in diesem Zustande beliebig lange, von Luft umgeben, aufbewahren, ohne dass er sich oxydirt; er entzündet sich erst bei 250⁰ und verbindet sich bei 230⁰ ohne Explosion mit Schwefel; auch seine Verwandtschaft zum Chlor, Brom oder Jod ist in diesem Zustande weniger stark.

Noch bis in die letzte Zeit hinein hatte man den rothen Phosphor als eine unkrystallinische Substanz angesehen; bis man vor kurzer Zeit die Beobachtung machte, dass er, wenn man ihn in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt, sublimirt, ehe er schmilzt, und grauliche Krystalle absetzt, die mit denen des Arsens isomorph sind. Der rothe Phosphor würde also dem Arsen im normalen Zustande entsprechen.

Der amorphe Phosphor ist nicht giftig, vielleicht aus dem Grunde, weil er sich nicht oxydirt; auch der gewöhnliche Phosphor selbst ist wahrscheinlich an und für sich nicht giftig, indem er vielleicht erst durch seine Oxydationsprodukte schädlich wirkt.

Verbindungen des Phosphors mit den einatomigen Metalloiden.

Es giebt drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff; die eine ist gasförmig PH_3, die andere flüssig und wird gewöhnlich durch die Formel PH_2 dargestellt, die man eigentlich zu P_2H_4 verdoppeln müsste, die dritte fest; letzterer schreibt man gewöhnlich die Zusammensetzung P_2H zu, doch scheint man auch in diesem Falle die Formeln besser zu verdoppeln.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff PH_3. Er wird dargestellt:

1) Indem man Salzsäure auf Calciumphosphid oder irgend ein anderes metallisches Phosphid einwirken lässt.

$$\left.\begin{matrix} P'''_2 \\ Ca''_3 \end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix} Ca'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} P''' \\ H_3 \end{matrix}\right\}\right)$$

Calcium-phosphid. Chlorwasser-stoffsäure. Calcium-chlorid. Phosphor-wasserstoff.

2) Indem man Phosphor mit Wasser und einer Base, z. B. Kaliumhydrat oder Kalk, erhitzt. Man stellt den Versuch in dem durch Figur 32 dargestellten Apparate an.

$$P_4 + 3KHO + 3H_2O = 3PH_2KO_2 + \left.\begin{matrix} P''' \\ H_3 \end{matrix}\right\}$$

Phosphor. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumhypophosphit. Phosphorwasserstoff.



Fig. 32.

3) Indem man die unreinen Phosphide von Calcium oder Barium, die man durch Ueberleiten von Phosphordampf über rothglühenden Kalk oder Baryt darstellt, durch Wasser zersetzt. Diese Phosphide zersetzen sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff, freien Wasserstoff

und in Hypophosphit, indem sich die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung vollendet:

$$\underset{\text{Calciumphosphid.}}{2P_2Ca''_3} + \underset{\text{Wasser.}}{14\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)}$$

$$= \underset{\text{Calciumhypophosphit.}}{(PH_2O_2)_2Ca''} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff.}}{2PH_3} + \underset{\text{Calciumhydrat.}}{5\left(\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\Big\} O_2\right)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)}$$

4) Durch Destillation von phosphoriger Säure in einer Glasretorte; es bleibt Phosphorsäure zurück, indem sich vollständig reiner Phosphorwasserstoff entwickelt.

$$\underset{\text{phosphorige Säure.}}{4PH_3O_3} = \underset{\text{Phosphorwasserstoff.}}{\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{3PH_3O_4}$$

Der gasförmige Phosphorwasserstoff ist in Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether; sein specifisches Gewicht beträgt 1.185; er ist im hohen Grade verbrennlich und setzt bei der Verbrennung, wenn man ihn nicht mit Sauerstoff mischt, rothen Phosphor ab. Mischt man ihn dagegen mit Sauerstoff, so explodirt er, wenn man ihm einen brennenden Körper nähert, und verbrennt, ohne Phosphor abzusetzen.

Durch Chlor wird der Phosphorwasserstoff in Chlorwasserstoffsäure und Phosphorchlorid zersetzt. Durch Stickstoffoxyd erhält er die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden; dies hat seinen Grund in der Temperaturerhöhung, die bei der Verbindung des erstgenannten Gases mit dem Sauerstoff der Luft vor sich geht.

Der aus Calciumphosphid oder aus Wasser, Phosphor und einer Base dargestellte Phosphorwasserstoff ist ebenfalls selbstentzündlich, jedoch nur in Folge einer kleinen Menge ihm beigemengter Dämpfe flüssigen Phosphorwasserstoffs.

Der Phosphorwasserstoff verbindet sich direkt mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zu krystallisirten Verbindungen von der Zusammensetzung PH_4Br und PH_4J, die dem Ammoniumbromid und Jodid entsprechen. Durch Wasser oder Basen werden diese Salze zersetzt, indem sich Phosphorwasserstoff zurückbildet.

Zinn-, Titan-, Antimonchlorid bilden mit dem Phosphorwasserstoff krystallisirte Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden, indem sich zugleich Phosphorwasserstoff zurückbildet.

Bei der Analyse dieses Gases verfährt man in der Art, dass man ein bekanntes Volum durch zwei zur Rothgluth erhitzte luftleere Röhren leitet; in der ersten dieser Röhren befinden sich Kupferdrehspäne, in der zweiten Kupferoxyd. Der Phosphor wird von dem Kupfer der ersten Röhre zurückgehalten, deren Gewichtszunahme das Gewicht dieses Metalloids anzeigt. Der Wasserstoff verwandelt sich in der zweiten Röhre in Wasser, welches man in einer *U*-Röhre auffängt, die mit Calciumchlorid oder mit in Schwefelsäure getränktem Bimstein gefüllt und vorher gewogen ist. Die Gewichtszunahme dieser Röhre entspricht der gebildeten Wassermenge, aus welcher man das Gewicht des Wasserstoffs berechnen kann; man findet alsdann, dass der Phosphorwasserstoff in 100 Theilen enthält:

Phosphor	91.18
Wasserstoff	8.82
	100.00.

Flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4. Leitet man Phosphorwasserstoff, den man entweder durch die Einwirkung von Basen auf Phosphor und Wasser, oder durch die Einwirkung von Wasser auf Calciumphosphid dargestellt hat, in ein stark erkaltetes Gefäss, so wird in diesem flüssiger Phosphorwasserstoff condensirt. Dieser Körper ist selbstentzündlich; eine Spur seines Dampfes reicht hin, diese Eigenschaft auch anderen verbrennlichen Gasen, wie z. B. dem Wasserstoff, Kohlenoxyd und dem gasförmigen Phosphorwasserstoff mitzutheilen.

Bei Gegenwart von Säuren wird der flüssige Phosphorwasserstoff in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff zersetzt.

$$\underset{\text{flüssiger Phosphorwasserstoff.}}{5P_2H_4} = \underbrace{\underset{\text{gasförmiger}}{6PH_3} + \underset{\text{fester}}{P_4H_2}}_{\text{Phosphorwasserstoff.}}$$

Wir haben die gewöhnlich für den flüssigen Phosphorwasserstoff angenommene Formel verdoppelt, weil wir in der alten Formel ein Radikal von unpaarer Atomigkeit vor uns haben, während mit zwei Ausnahmen Radikale von unpaarer Atomigkeit nicht bestehen können, ohne sich zu verdoppeln. Es könnte übrigens auch der Fall sein, dass die wahre Formel ein Vielfaches von P_2H_4 sei; nur die Dampfdichtebestimmung kann dies endgültig entscheiden.

Fester Phosphorwasserstoff P_4H_2. Diese Verbindung lässt sich in hinreichender Menge darstellen, wenn man gasförmigen Phosphor-

wasserstoff, der zugleich flüssigen enthält, in Chlorwasserstoffsäure leitet, das sich hierbei absetzende Pulver auf einem Filter sammelt, mit Wasser gut wäscht und bei 100⁰ trocknet.

Der feste Phosphorwasserstoff ist gelb und in Wasser unlöslich; er phosphorescirt nicht, entzündet sich bei 160⁰ und zersetzt sich bei 180⁰ in Phosphor und Wasserstoff.

Wir haben aus denselben Gründen, wie vorher, auch hier die Formel verdoppelt.

Phosphorchloride, Bromide und **Jodide.** Leitet man trocknes Chlor in einer tubulirten und gelinde erwärmten Retorte (Fig. 33) über einen Ueberschuss von Phosphor, so entzündet sich der Phosphor im Chlor und es destillirt eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende, bei 78⁰ flüchtige Verbindung über, deren spec. Gew. 1.45 beträgt und welche die Formel PCl_3 hat; es ist dies das Phosphorprotochlorid.

Unterwirft man diese Flüssigkeit von neuem der Einwirkung eines Chlorstroms, so verwandelt sie sich in eine weisse, feste, krystallinische Masse von der Zusammensetzung PCl_5, die bei 148⁰ siedet; es ist dies das Phosphorperchlorid.

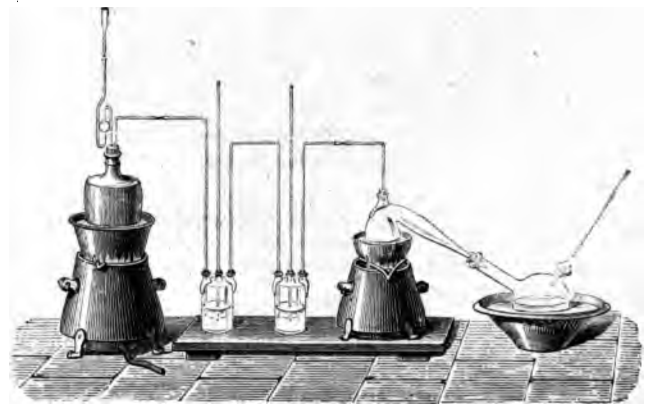


Fig. 33.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Phosphorprotochlorid zu Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure:

$$\underset{\text{Phosphorprotochlorid.}}{PCl_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{phosphorige Säure.}}{\left.\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

Das Phosphorperchlorid geht mit einem Ueberschuss von Wasser in Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure über.

$$\underset{\text{Phosphor-perchlorid.}}{PCl_5} + \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure.}}{5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Phosphor-säure.}}{\begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3}$$

Reicht aber die Wassermenge zur vollständigen Zersetzung nicht aus, so setzen sich nur zwei Atome Chlor gegen ein Atom Sauerstoff um und es entsteht das Phosphoroxychlorid PCl_3O.

$$\underset{\text{Phosphor-perchlorid.}}{PCl_5} + \underset{\text{Wasser.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Phosphor-oxychlorid.}}{PCl_3O}$$

Man kann dieses Oxychlorid auch durch die direkte Einwirkung des Sauerstoffs auf das Perchlorid in hoher Temperatur darstellen; in diesem Falle entwickelt sich Chlor. Lässt man anstatt des Wassers Schwefelwasserstoff auf das Phosphorperchlorid einwirken, so erhält man ein Phosphorsulfochlorid PCl_3S, welches Phosphoroxychlorid darstellt, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Löst man ein Atom Phosphor in Schwefelkohlenstoff und fügt zu der Lösung drei Atome Brom, so erhält man nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs flüssiges Phosphorprotobromid von der Zusammensetzung PBr_3, welches in seinen Eigenschaften dem Protochlorid durchaus ähnlich ist. Durch neues Hinzufügen von Brom verwandelt sich dasselbe in das feste Perbromid PBr_5, aus welchem sich nun auch analoge Verbindungen wie aus dem Perchlorid darstellen lassen.

Auch mit dem Jod geht der Phosphor zwei Verbindungen ein, die sich aber in ihrer Zusammensetzung von den vorhergehenden unterscheiden; das Protojodid von der Zusammensetzung PJ_2 oder besser P_2J_4 und das Perjodid PJ_3.

Das Perjodid verwandelt sich in Berührung mit Wasser, ähnlich wie wir dies schon beim Phosphorprotochlorid gesehen haben, in Jodwasserstoffsäure und in phosphorige Säure.

Das Protojodid entwickelt in Berührung mit Wasser Jodwasserstoffsäure, ohne zugleich Phosphor abzuscheiden; wahrscheinlich bildet sich bei diesem Vorgang zugleich ein Gemenge von phosphoriger und von unterphosphoriger Säure.

$$\underset{\text{Phosphor-protojodid.}}{P_2J_4} + \underset{\text{Wasser.}}{5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{phosphorige Säure.}}{\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3} + \underset{\text{unterphosphorige Säure.}}{PH_3O_2} + \underset{\text{Jodwasser-stoffsäure.}}{4\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\Big\}\right)}$$

Die Phosphorchloride, -bromide und -jodide werden in der organischen Chemie sehr häufig angewandt. Man bedient sich derselben, um in manchen Verbindungen Sauerstoff durch Chlor, Brom oder Jod zu ersetzen.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Phosphors.

Es giebt drei Sauerstoffverbindungen des Phosphors: die unterphosphorige Säure PH_3O_2, die phosphorige Säure PH_3O_3 und die Phosphorsäure PH_3O_4; auch kennt man die der phosphorigen und der Phosphorsäure entsprechenden Anhydride.

Unterphosphorige Säure $PO'''\left\{\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right. = PH_3O_2$. Wie bereits erwähnt, bildet sich beim Erhitzen von Phosphor mit Kaliumhydrat, Kalk oder Baryt in Gegenwart von Wasser Phosphorwasserstoff, indem zugleich ein Hypophosphit der angewandten Base in Lösung bleibt.

Durch Zersetzen des Bariumhypophosphits mit verdünnter Schwefelsäure, Filtration behufs Abscheidung des Bariumsulfats und Verdampfen des Filtrats zur Syrupconsistenz, erhält man die unterphosphorige Säure. Diese Säure hat die Zusammensetzung PH_3O_2; doch lässt sich von den drei in derselben enthaltenen Wasserstoffatomen nur ein einziges durch Metall ersetzen. Um dies anzudeuten, hat Lieben vorgeschlagen, der unterphosphorigen Säure die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}POH_2'\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $PO'''\left\{\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right.$ zu geben.

Die unterphosphorige Säure hat eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; sie reducirt Schwefelsäure und viele Metalloxyde. Unter Luftabschluss erhitzt, lässt sie ein Phosphat zurück, während zugleich gasförmiger Phosphorwasserstoff, mit einer Spur flüssigen gemengt, entweicht.

$$\underset{\text{unterphosphorige Säure.}}{2PH_3O_2} = \underset{\text{Phosphorsäure.}}{PH_3O_4} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff.}}{PH_3}$$

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist wahrscheinlich in Folge einer sekundären Reaction entstanden.

Phosphorige Säure. Man stellt die phosphorige Säure dar, indem man das Phosphorprotochlorid mit Wasser zersetzt und das Produkt bei gelinder Wärme zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure und des Wasserüberschusses verdampft, ohne jedoch hierbei die Temperatur allzuhoch steigen zu lassen, da die phosphorige Säure bei hoher Temperatur in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure übergeht.

Die phosphorige Säure besitzt in hohem Grade reducirende Eigenschaften, so dass sie sogar den Schwefeligsäureanhydrid in Schwefel und Sauerstoff zersetzt.

In Gegenwart von Basen tauscht die phosphorige Säure nur zwei Atome ihres Wasserstoffs gegen Metalle um, wesshalb Lieben dieser Säure die Formel $\left.\begin{matrix}POH''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $PO'''\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ zu geben vorschlägt.

Railton hat in der phosphorigen Säure alle drei Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzt; die hierdurch entstehende Verbindung, das Triäthylphosphit, muss die Formel $PO'''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$ zugetheilt bekommen.

Auch der Phosphorigsäureanhydrid ist bekannt; er entsteht durch Oxydation des Phosphors bei niedriger Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre, die zur vollständigen Umwandlung des Metalloids in Phosphorsäure nicht hinreicht; er entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf phosphorige Säure.

$$\underset{\text{phosphorige Säure.}}{PO'''\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Phosphortrichlorid.}}{P'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{3HCl} + \underset{\text{Phosphorigsäureanhydrid.}}{\begin{matrix}P'''\\ \\P'''\end{matrix}\left\}\begin{matrix}O''\\O''\\O''\end{matrix}\right.}$$

Phosphorsäureanhydrid P_2O_5. Verbrennt man Phosphor in einem trocknen Luftstrom, so entsteht ein weisses, im hohen Grade wasseranziehendes Pulver von der Zusammensetzung P_2O_5; es ist dies der Phosphorsäureanhydrid.

Phosphorsäure $PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$. Beim Auflösen des Phosphorsäureanhydrids in Wasser und Kochen der Lösung findet zwischen beiden Substanzen doppelte Zersetzung statt. Nach dem Verdampfen des Wasserüberschusses bleibt eine syrupartige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, die Phosphorsäure, zurück.

Diese Säure ist trihydrisch und dreibasisch; sie bildet drei Reihen von Salzen, nämlich zwei Reihen saurer und eine Reihe neutraler.

Glüht man die sauren Phosphate von der Zusammensetzung $PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OR\\OR\end{matrix}\right.$, z. B. das käufliche Natriumphosphat andauernd sehr stark,

so entweicht ein Molekül Wasser und es entsteht das Salz einer condensirten Säure, der Diphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure.

$$2\left(PO'''\begin{cases}OH\\ONa\\ONa\end{cases}\right) = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \left.\begin{matrix}PO'''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}\\ O \\ PO'''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}\end{matrix}\right\}$$

Saures Natriumphosphat. Wasser. Natriumpyrophosphat.

Aus diesem Salze lässt sich die Pyrophosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO'''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\ O \\ PO'''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix}\right\}$ darstellen. Man fällt zu dem Zweck das Salz durch Bleiacetat und zersetzt den gebildeten, gut ausgewaschenen Niederschlag von Bleipyrophosphat durch Schwefelwasserstoff.

Viele Gegner der atomistischen Theorie theilen der Pyrophosphorsäure die Formel PH_2O_7 (wo $O = 8$ ist) zu. Die Untersuchungen von Mentschoukin haben aber ausser Zweifel gesetzt, dass die Formel dieser Säure $P_2H_4O_7$ ist. (Näheres hierüber siehe Anhang.)

Der Phosphorsäureanhydrid bildet bei seiner Lösung in Wasser nicht Phosphorsäure, sondern einen ersten Anhydrid dieses Körpers, der die Rolle einer Säure spielt und die Zusammensetzung $PO'''\begin{cases}O''\\OH\end{cases}$ oder $\begin{matrix}(PO'''O)\\H\end{matrix}\Big\}O$ hat. Diese Verbindung trägt den Namen Metaphosphorsäure und giebt nur Salze mit einem Atom Metall; es ist Phosphorsäure weniger ein Molekül Wasser.

Man kennt ausserdem noch Polymere der Metaphosphorsäure, die man mit dem Namen Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexametaphosphorsäure bezeichnet. Diese Körper scheinen die ersten Anhydride der noch unbekannten, nach der Pyrophosphorsäure kommenden, condensirten Säuren zu sein.

$$PO'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} - H_2O = PO'''\begin{cases}O''\\OH\end{cases}$$

Phosphorsäure. Wasser. Metaphosphorsäure.

$$\left.\begin{matrix}PO'''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\ O'' \\ PO'''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix}\right\} - H_2O = \left.\begin{matrix}PO'''\begin{cases}O''\\O''\end{cases}\\ PO'''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix}\right\}$$

Pyrophosphorsäure. (Diphosphorsäure.) Wasser. Dimetaphosphorsäure.

$$\left.\begin{array}{rl} & OH \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & OH \end{array}\right\} - H_2O = \left.\begin{array}{rl} PO''' & \left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{array}\right\}$$

Triphosphorsäure. (Unbekannt.) — **Wasser.** — **Trimetaphosphorsäure.**

$$\left.\begin{array}{rl} & OH \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & OH \end{array}\right\} - H_2O = \left.\begin{array}{rl} PO''' & \left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{array}\right\}$$

Tetraphosphorsäure. (Unbekannt.) — **Wasser.** — **Tetrametaphosphorsäure.**

$$\left.\begin{array}{rl} & OH \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & OH \end{array}\right\} - H_2O = \left.\begin{array}{rl} PO''' & \left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{array}\right\}$$

Pentaphosphorsäure. (Unbekannt.) — **Wasser.** — **Pentametaphosphorsäure.**

$$\left.\begin{array}{rl} & OH \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & O'' \\ PO''' & OH \\ & OH \end{array}\right\} - H_2O = \left.\begin{array}{rl} PO''' & \left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix}\right. \\ PO''' & \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{array}\right\}$$

Hexaphosphorsäure. (Unbekannt.) — **Wasser.** — **Hexametaphosphorsäure.**

Die Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure lassen sich durch Eiweiss und Silbernitrat leicht von einander unterscheiden. Das Eiweiss wird nämlich weder durch Phosphorsäure noch durch Pyrophosphorsäure coagulirt, während dieses bei der Metaphosphorsäure der Fall ist. Durch Silbernitrat wird die Phosphorsäure gelb, die Meta- und Pyrophosphorsäure weiss gefällt.

In folgender Tabelle sind diese Kennzeichen zusammengestellt:

Eiweiss wird coagulirt.	Silbernitrat giebt einen weissen Niederschlag . . .	Metaphosphorsäure.
Eiweiss wird nicht coagulirt.	Silbernitrat giebt einen weissen Niederschlag . . .	Pyrophosphorsäure.
	Silbernitrat giebt einen gelben Niederschlag . . .	Phosphorsäure.

Theorie der Phosphorsäuren. Die drei einfachen Säuren des Phosphors enthalten sämmtlich drei Wasserstoffatome; von diesen drei Wasserstoffatomen ist jedoch in der unterphosphorigen Säure ein einziges durch Metalle substituirbar, während sich in der phosphorigen Säure zwei, in der Phosphorsäure alle drei durch Metalle ersetzen lassen.

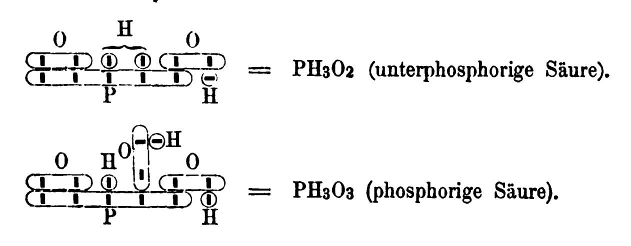
Un diese Thatsache zu erklären, lässt sich annehmen, dass in allen diesen Säuren zwei der fünf Affinitäten des Phosphors durch Sauerstoff gesättigt sind, während von den übrigen dreien

1) in der unterphosphorigen Säure zwei durch Wasserstoff und eine durch Hydroxyl,

2) in der phosphorigen Säure zwei durch Hydroxyl und eine durch Wasserstoff,

3) in der Phosphorsäure alle drei durch Hydroxyl ersetzt sind; nur der mit dem Phosphor durch die Vermittelung des Sauerstoffs verbundene Wasserstoff würde durch Metalle ersetzt werden können.

Die folgenden Figuren veranschaulichen die durch diese Annahme bedingte Constitution der Phosphorsäuren:



H H
O O O O
P H $= PH_3O_4$ (Phosphorsäure).

Diese Theorie der Phosphorsäuren rührt von Lieben her.

Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel.

Von solchen Verbindungen sind fünf bekannt: P_4S, P_2S, P_2S_3, P_2S_5 und PS_6; die vier erstgenannten entsprechen zufolge ihrer Zusammensetzung dem Phosphoroxyd und dem Unterphosphorigsäure-, Phosphorigsäure- und Phosphorsäureanhydrid, während man keine der letzten Schwefelverbindung entsprechende Sauerstoffverbindung kennt.

Die Darstellung der erwähnten Verbindungen ist bei Anwendung gewöhnlichen Phosphors mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, während dieselbe bei Anwendung des amorphen Phosphors leicht gelingt.

Die beiden ersterwähnten Verbindungen treten in zwei besonderen allotropischen Zuständen auf. Sie erscheinen bald als unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, die bei niedriger Temperatur fest werden, selbstentzündlich sind und durch Wasser zersetzt werden; bald als feste Körper von rother Farbe, die von Wasser nicht angegriffen werden und nicht selbstentzündlich sind.

Wahrscheinlich ist der Phosphor in der flüssigen Modification im krystallinischen Zustande vorhanden, während dieses Element in der festen Modification als amorpher Phosphor auftritt.

Arsen $\left.\begin{matrix}As_2\\As_2\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 75. Molekulargewicht = 300.

Das Arsen findet sich in der Natur bald gediegen (als Fliegenstein, Scherbenkobalt), bald in Verbindung mit Schwefel, Metallen und Schwefelmetallen vor, ebenso wie in den eisenhaltigen Mineralquellen nicht selten Spuren von Arsen als Begleiter des Eisens vorkommen.

Unter den in der Natur vorkommenden arsenhaltigen Mineralien sind hauptsächlich folgende zu erwähnen: Der Speiskobalt, das lichte Rothgültigerz, der Pharmakolith, die Kobaltblüthe,

der Nickelocker und der Arsenikkies, von Bergleuten und Mineralogen Mispickel genannt; letzteres Mineral, eine Verbindung von Schwefel mit Eisen und Arsen, dient gewöhnlich zur Darstellung des Elementes. Es wird nämlich in Röhren mit Stücken von Messing oder Gusseisen erhitzt und das Produkt in andern Röhren aufgefangen. Die Verbindung von Schwefel, Arsen und Eisen geht bei diesem Prozesse in Eisensulfid über, während Arsen in die Vorlage sublimirt. Dieses Arsen wird durch nochmalige Sublimation mit etwas Kohle gereinigt.

Gleicherweise kann man sehr reines Arsen dadurch erhalten, dass man Dämpfe von Arsenigsäureanhydrid über rothglühende Kohlen leitet, oder indem man ein Gemenge von Kalk und Arsensulfid erhitzt.

Das Arsen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. In der Hitze verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, wenn man nicht unter Druck arbeitet. Das specifische Gewicht des festen Arsens ist 5.75 und seine Dampfdichte 10.39. Arsen ist unlöslich in Wasser und krystallisirt, wenn es auf dem Wege der Sublimation erhalten wurde, in Rhomboedern.

Das Arsen lässt sich ohne Schwierigkeit pulverisiren, ist geruch- und geschmacklos. Streut man Arsenpulver auf glühende Kohlen, so verbreitet sich ein Geruch nach Knoblauch, welcher weder den Dämpfen des metallischen Arsens, noch den Dämpfen des Arsenigsäureanhydrids angehört und der, wie es scheint, nur im Augenblicke der Oxydation bemerkbar wird.

Das Arsen verbindet sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur mit dem Sauerstoff und bildet, indem es mit einer blassblauen Farbe verbrennt, den Arsenigsäureanhydrid (das Giftmehl: der weisse Arsenik des Handels); es entzündet sich in einer Chloratmosphäre von selbst, indem Arsenchlorid entsteht.

Das Arsen an und für sich ist nicht giftig, wird es jedoch unter allen Umständen, die seine Oxydation befördern können, da die Oxyde des Arsens in der That alle in hohem Grade giftig sind.

Verbindungen des Arsens mit den einatomigen Metalloiden.

Man kennt zwei Wasserstoffverbindungen des Arsens: den gasförmigen Arsenwasserstoff AsH_3 und den festen Arsenwasserstoff As_4H_2, der dem festen Phosphorwasserstoff analog ist.

Arsenwasserstoff AsH_3. Dieser Körper entsteht neben Wasserstoff, wenn man nascenten Wasserstoff auf die sauerstoffhaltigen Säuren

des Arsens einwirken lässt. Im Zustande der Reinheit erhält man ihn durch Behandeln des Arsenzinns mit Chlorwasserstoffsäure.

$$\underset{\text{Arsenzinn.}}{As_2Sn_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Bigg)} = \underset{\text{Zinnchlorid.}}{3\left(\begin{matrix}Sn\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Bigg)} + \underset{\text{Arsenwasserstoff.}}{2AsH_3}$$

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch; sein specifisches Gewicht beträgt 2.695; bei ungefähr — 30^0 und gewöhnlichem Atmosphärendruck wird er flüssig.

Hitze zersetzt den Arsenwasserstoff in Arsen und Wasserstoff, eine gleiche Zersetzung erleidet derselbe durch die Elektricität. Der Arsenwasserstoff brennt in der Luft, indem Wasser und Arsenigsäureanhydrid entsteht; ist dagegen nicht hinreichend Sauerstoff da, wie dies stets in der Mitte der Flamme der Fall ist, so entsteht Wasser und Arsen. Hieraus erklärt es sich, dass man einen spiegelnden Arsenflecken erhält, wenn man die Flamme dieses Gases durch einen kalten Körper theilt.

In Berührung mit einer Lösung von Silbernitrat entsteht aus dem Arsenwasserstoff metallisches Silber, Arsensäure und Salpetersäure.

$$\underset{\text{Arsenwasserstoff.}}{AsH_3} + \underset{\text{Silbernitrat.}}{8\left(\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\Bigg)} + \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Bigg)}$$

$$= \underset{\text{Salpetersäure.}}{8\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\Bigg)} + \underset{\text{Arsensäure.}}{\begin{matrix}AsO'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3} + \underset{\text{Silber.}}{4\left(\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\Bigg)}$$

Die Analyse des Arsenwasserstoffs wird in derselben Weise, wie die des Phosphorwasserstoffs, angestellt.

Fester Arsenwasserstoff As_4H_2. Diese Verbindung entsteht unter verschiedenen Verhältnissen. Nach Blondot's neuerer Entdeckung bildet sie sich ausnahmslos, wenn man nascirenden Wasserstoff auf Arsensäure bei Gegenwart von Salpetersäure einwirken lässt. Die geringsten Mengen dieser letzteren Säure sind hinreichend, um die Bildung des gasförmigen Arsenwasserstoffs zu verhindern und die des festen zu veranlassen. Fügt man jedoch dem Gemenge organische Substanzen hinzu, so entsteht nur gasförmiger Arsenwasserstoff, gerade wie bei der Abwesenheit von Salpetersäure.

Verbindung des Arsens mit dem Chlor, Brom und Jod.

Die Metalloide Chlor, Brom und Jod verbinden sich direkt mit dem Arsen und zwar die beiden ersteren unter Feuererscheinung. Es entstehen in diesem Falle das Arsenchlorid, -Bromid oder -Jodid.

Das Arsenchlorid ist flüssig, kocht bei 132⁰ und erstarrt bei — 29⁰. Seine Formel ist $AsCl_3$.

Das Bromid ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 20⁰ und siedet bei 220⁰. Seine Formel ist $AsBr_3$.

Das Jodid ist ebenfalls fest, flüssig und gasförmig. Es entspricht der Formel AsJ_3. Es ist von rother Farbe, während das Chlorid und Bromid farblos im flüssigen, weiss im festen Zustande sind. Durch Wasser werden diese drei Körper in Arsenigsäureanhydrid und Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure zersetzt.

$$\underset{\text{Arsenbromid.}}{2AsBr_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{Bromwasserstoffsäure.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Arsenigsäureanhydrid.}}{As_2O_3}$$

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Arsens.

Das Arsen bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen: das Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 und das Arsensäureanhydrid As_2O_5.

Arsenigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}AsO'''\\AsO'''\end{matrix}\right\}O$. Man stellt diesen Körper durch Verbrennen von Arsen in der Luft dar. Gewöhnlich jedoch erhält man ihn als Secundärprodukt beim Rösten gewisser Metallverbindungen des Arsens.

Das Arsenigsäureanhydrid ist dimorph. Es krystallisirt bald in regulären Octaedern, bald in rhombischen Prismen. Frisch sublimirt bildet es eine glasige Masse, die jedoch, sich selbst überlassen, undurchsichtig wird. Diese Umwandlung schreitet von der Peripherie zum Centrum fort. Das undurchsichtige Arsenigsäureanhydrid hat ein specifisches Gewicht von 3.699, während das glasige ein solches von 3.738 besitzt. Im glasigen Zustande ist das Arsenigsäureanhydrid in Wasser dreimal löslicher, als im undurchsichtigen Zustande. Bei niedriger Temperatur bewirkt das Wasser dessen Uebergang in den undurchsichtigen Zustand, den man auch durch Zerreiben hervorrufen kann.

Längeres Kochen dagegen verwandelt das undurchsichtige Anhydrid in glasiges Anhydrid.

Das Arsenigsäureanhydrid ist in chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser bei weitem löslicher, als in reinem. Eine solche in der Hitze gesättigte Lösung von glasigem Anhydrid setzt beim langsamen Erkalten die undurchsichtige Modification des Anhydrids ab, wobei die Bildung eines jeden Krystalls von einer Lichterscheinung begleitet ist.

Das Arsenigsäureanhydrid bildet bei seiner Einwirkung auf Wasser keine entsprechende Säure, doch wirkt es auf Basen und bildet die unter dem Namen der Arsenite bekannten Salze.

Das Arsenigsäureanhydrid ist ein heftiges Gift; wird aber doch in der Medizin, z. B. gegen Fieber, angewandt.

Man hat die Zusammensetzung des Arsenigsäureanhydrids in der Weise bestimmt, dass man die Gewichtszunahme feststellte, die ein gegebenes Gewicht Arsen beim Verbrennen in einem Ueberschuss von Sauerstoff erleidet. Die Dampfdichte des Arsenigsäureanhydrids ist 13.85. Sie entspricht nicht der Formel As_2O_3, welche wir doch desshalb beibehalten haben, um die zwischen dem Arsen, dem Stickstoff und dem Phosphor bestehenden Analogien besser in's Licht setzen zu können. Die Dampfdichte führt nämlich zu der Formel As_4O_6.

Arsensäureanhydrid $\left.\begin{matrix}AsO'''\\AsO'''\end{matrix}\right\}O_3$. Man erhält das Arsensäureanhydrid durch Einleiten eines Chlorstroms in eine wässrige Lösung von Arsenigsäureanhydrid, Verdampfen der Lösung zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bis zur dunklen Rothgluth. Anstatt des Chlors kann man auch Königswasser oder kochende Salpetersäure einwirken lassen. Einer heftigen Rothgluth unterworfen zersetzt sich die Verbindung in Sauerstoff und Arsenigsäureanhydrid. Ein Theil davon verflüchtigt sich unzersetzt.

Concentrirt man aber die soeben erwähnte Flüssigkeit, anstatt sie zur Trockne zu verdampfen, nur bis zur Syrupconsistenz, und überlässt sie alsdann sich selbst, bei einer 15° nicht überschreitenden Temperatur, so erhält man Krystalle von Arsensäure, die die Zusammensetzung $\left(AsO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right) + aq.$ haben; diese Krystalle verlieren ihr Krystallwasser bei 100°.

Erhöht man die Temperatur des Körpers auf 180°, so wandelt er sich in eine neue Säure um, die ihrer Zusammensetzung nach der Pyrophosphorsäure analog zu sein scheint und der wir die Formel

$$AsO''' \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \quad AsO''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

geben. Endlich setzt eine gesättigte Lösung dieser Säure, die man bei einer Temperatur von 205° oder 206° dargestellt hat, Krystalle ab, die der Formel $AsO''' \begin{cases} O'' \\ OH \end{cases}$ oder einem Vielfachen dieser Formel entsprechen. Dies ist die Metarsensäure.

Es muss hier erwähnt werden, dass neuerdings Maumené die Analogie der soeben von uns erwähnten Säuren mit der Phosphorsäure, Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure in Zweifel gesetzt hat. Dieser Chemiker giebt an, dass seine Versuche, die Meta- und Pyroarseniate darzustellen, fruchtlos gewesen seien. Ist dieses in der That der Fall, so muss man die vorher erwähnten Körper als krystallwasserhaltige Arsensäureanhydride ansehen und ihnen die Formeln $As_2O_5,3aq$, $As_2O_5,2aq$, As_2O_5,aq beilegen.

Nichtsdestoweniger scheinen die ersten Formeln wahrscheinlicher und bedürfen die Versuche von Maumené einer Wiederholung.

Verbindungen des Arsens mit dem Schwefel.

Man kennt fünf Verbindungen des Arsens mit dem Schwefel, die durch die Formeln $As_{12}S$ — As_2S_2 — As_2S_3 — As_2S_5 — As_2S_{18} dargestellt werden.

Antimon $\left.\begin{matrix} Sb_2 \\ Sb_2 \end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 122. Molekulargewicht = 488.

In der Natur kommt das Antimon als Antimonsulfid (Grauspiessglanzerz) vor. Dieses Erz wird geschmolzen, um das leichter schmelzbare Antimonsulfid von den schwerer schmelzbaren Gangarten zu befreien. Das Produkt kommt als Antimonium crudum in den Handel. Zur Darstellung des Metalloides röstet man dieses, d. h. man glühet es in Berührung mit Luft, um es zum Theil in Oxyd überzuführen, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Antimonsulfid.}}{2Sb_2S_3} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{9\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{6SO_2} + \underset{\text{Antimonoxyd.}}{2Sb_2O_3}$$

Das geröstete Erz wird dann mit Kohle erhitzt, die man mit einer sehr concentrirten Lösung von Natriumcarbonat besprengt hat. Dieses Salz verwandelt das übriggebliebene Schwefelantimon in Oxyd und die Kohle reducirt das Oxyd zu freiem Antimon.

$$1)\quad \underset{\text{Antimonsulfid.}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Natriumcarbonat.}}{3\left(\begin{matrix}CO''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3CO_2} + \underset{\text{Natriumsulfid.}}{3\left(\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S\Big)} + \underset{\text{Antimonoxyd.}}{Sb_2O_3}$$

$$2)\quad \underset{\text{Antimonoxyd.}}{2Sb_2O_3} + \underset{\text{Kohle.}}{6C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{6CO} + \underset{\text{Antimon.}}{\left.\begin{matrix}Sb_2\\Sb_2\end{matrix}\right\}}$$

Das auf diese Weise dargestellte Antimon ist nicht rein. Zu seiner Reinigung erhitzt man es am besten mit einem Ueberschuss von Salpetersäure; diese verwandelt das Antimon in ein unlösliches Oxyd Sb_2O_4, während die übrigen dem Metalloid beigemengten Substanzen in lösliche Verbindung übergeführt werden. Das Oxyd wird darauf gut gewaschen, getrocknet und durch Kohle nochmals zu dem Metalloid reducirt.

Das Antimon ist silberweiss, hat Metallglanz und ist so spröde, dass es sich mit Leichtigkeit pulverisiren lässt.

Das specifische Gewicht des Antimons ist 6.702. Es krystallisirt in einer dem Rhomboeder sehr nahekommenden Form.

Das Antimon schmilzt bei 430° und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze ziemlich beträchtlich. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht, dagegen verbrennt es, zur Rothgluth erhitzt, indem es in Oxyd übergeht. In einer Chloratmosphäre entzündet sich das Antimon von selbst.

Das Antimon löst sich nur sehr schwierig in Chlorwasserstoffsäure. Man benutzt diese Eigenschaft zur Trennung des Antimons vom Zinn. Concentrirte und kochende Schwefelsäure greift es unter Entwickelung von Schwefeligsäureanhydrid an, indem Antimonsulfat entsteht. Salpetersäure wandelt es in ein intermediäres Oxyd um. Königswasser löst es auf und wandelt es entweder in Protochlorid oder in Perchlorid um, je nachdem das Antimon oder das Königswasser im Ueberschuss vorhanden war.

Gleich dem Zinn und Zirconium bildet das Antimon ein Oxyd, welches die Rolle eines basischen Anhydrids spielt und auf Säuren unter Bildung von Salzen einwirkt.

Verbindung des Antimons mit dem Wasserstoff.

Der Antimonwasserstoff ist noch nicht im Zustande der Reinheit dargestellt worden. Er entsteht jedesmal bei der Einwirkung nascenten Wasserstoffs auf eine lösliche Antimonverbindung. Durch die Hitze wird er in Antimon und Wasserstoff zerlegt und nähert sich überhaupt mit einem Worte in allen seinen Eigenschaften dem Arsenwasserstoff. Erwägt man ausserdem noch die zahlreichen anderen zwischen den Verbindungen des Antimons und Arsens bestehenden Analogien, so wird man nicht zögern, dem Antimonwasserstoff die Formel SbH_3 zuzuschreiben.

Verbindungen des Antimons mit dem Chlor, Brom und Jod.

Lässt man in einer gelinde erwärmten Glasretorte trocknes Chlor auf einen grossen Ueberschuss von Antimon einwirken, so erhält man ein Trichlorid von butterartiger Consistenz $SbCl_3$. Dieses Chlorid zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einem unlöslichen Oxychlorid $SbClO$, das unter dem Namen Algarothpulver bekannt ist. Unterwirft man diesen letzteren Körper einem länger fortgesetzten Auswaschen, so verwandelt er sich in ein Hydrat $SbO.OH$, welches sich in der Hitze unter Ausscheidung von Wasser in das Oxyd Sb_2O_3 verwandelt. Das Antimontrichlorid ist ein Aetzmittel, das in der Medizin unter dem Namen der Antimonbutter angewandt wird.*)

In Gegenwart eines Ueberschusses von Chlor entsteht aus dem Antimon ein Perchlorid $SbCl_5$, welches durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Antimonsäure SbH_3O_4 zersetzt wird, während es bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in ein Sulfochlorid von der Formel $SbCl_3S$ übergeht.

Auch das Brom und Jod verbinden sich mit dem Antimon. Von diesen Verbindungen hat man nur die dem Protochlorid entsprechenden näher untersucht.

Verbindungen des Antimons mit dem Sauerstoff.

Man kennt drei sauerstoffhaltige Verbindungen des Antimons. Es sind dies: das Protoxyd Sb_2O_3, das intermediäre Oxyd Sb_2O_4

*) Da das Antimontrichlorid das erste Antimonchlorid ist, so kann man es auch als Antimonprotochlorid bezeichnen.

und das Antimonsäurenanhydrid Sb_2O_5, dem die Antimon- und Metantimonsäure entsprechen.

Antimonprotoxyd Sb_2O_3. Man stellt diesen Körper entweder durch Oxydation des Antimons an der Luft dar, oder indem man das Antimonprotochlorid durch eine Base fällt, den Niederschlag wascht und trocknet.

$$\underset{\text{Antimonprotochlorid.}}{2SbCl_3} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{6\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Antimonprotoxyd.}}{Sb_2O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Vor dem Trocknen des Niederschlags entspricht dieser in seiner Zusammensetzung der Formel $SbHO_2$. Das gefällte Oxyd löst sich in den Alkalibasen mit Ausnahme des Ammoniaks. Das durch direkte Oxydation bereitete Oxyd krystallisirt in rhombischen Prismen oder regulären Octaedern. Es ist also dimorph wie das Arsenigsäureanhydrid, dem es auch in seiner Zusammensetzung analog ist.

Das Antimonprotoxyd ist ein basisches Anhydrid. Es löst sich in Säuren unter Bildung von Salzen, in welchen der Wasserstoff der Säuren durch die Gruppe Antimonyl SbO ersetzt ist, welche als monovalentes oder trivalentes Radikal auftritt. Im Allgemeinen werden die Antimonsalze durch Wasser zersetzt, indem ein (basisches) Subsalz niederfällt, während ein sehr saures Salz in Lösung bleibt. Schwefelwasserstoff ruft in den Lösungen der Antimonsalze einen rothgelben, in Ammoniumsulfid und in kochender Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag hervor.

Eine Platte von Zinn oder Zink scheidet aus Antimonsalzlösungen einen Niederschlag von freiem Antimon ab, der von Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwierig angegriffen wird.

Es ist auffallend, dass man kein sauerstoffhaltiges Salz des Antimons kennt, das der Formel $\left.\begin{matrix}Sb'''\\R_3\end{matrix}\right\}O_3$ entspricht. Alle lassen sich aus dem Hydrat $\left.\begin{matrix}SbO\\H\end{matrix}\right\}O$ durch die Substitution eines Säurenradikals an Stelle des in ihm enthaltenen Wasserstoffs ableiten, oder sind saure Salze, die gleichfalls den monovalenten Rest SbO des Hydrats enthalten.

Antimonsäurenanhydrid $\left.\begin{matrix}SbO'''\\SbO'''\end{matrix}\right\}O_3$. Man erhält diesen Körper, indem man das Antimon in Königswasser auflöst, zur Trockne verdampft und den Rückstand bei dunkler Rothgluth erhitzt.

Lässt man auf Antimon Salpetersäure einwirken, die ein wenig Chlorwasserstoffsäure enthält, und glüht das alsdann entstandene weisse unlösliche Pulver nicht, so hat dieses die Formel $SbO'''\left\{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right.$. Es ist eine Säure, die, der Metaphosphorsäure analog, das erste Anhydrid einer unbekannten Säure von der Formel $SbO'''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$ darstellt.

Die Säure $SbO'''\left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right.$ nennt man Antimonsäure; in Gegenwart von Basen tauscht sie Wasserstoff gegen Metall aus und es entstehen Salze von der allgemeinen Formel $SbO'''\left\{\begin{matrix} O \\ OM' \end{matrix}\right.$.

Zersetzt man das Antimonperchlorid durch Wasser, so erhält man eine andere, der Pyrophosphorsäure analoge Säure, nämlich die Metantimonsäure von Fremy, deren Formel $\begin{matrix} SbO''' \\ \\ SbO''' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ O'' \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$ ist. Sie kann 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome Metall austauschen, aber in Berührung mit Wasser zersetzen sich ihre neutralen Salze stets in freie Base und ein saures Salz von der Formel:

$$\begin{matrix} SbO''' \\ \\ SbO''' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OM' \\ OH \\ O'' \\ OH \\ OM' \end{matrix}\right.$$

Das Kaliumsalz, welches dieser Formel entspricht, hat die Eigenschaft, Natriumsalze als unlösliche Bimetantimoniate zu fällen.

Behandelt man Antimon bei hoher Temperatur mit Kaliumnitrat, so entsteht Kaliumantimoniat $SbO'''\left\{\begin{matrix} O \\ OK \end{matrix}\right.$, das sich mit der Zeit in kochendem Wasser auflöst, und es bleibt ein unlösliches Pulver von der Formel:

$$\begin{matrix} SbO''' \\ \\ SbO''' \\ \\ SbO''' \\ \\ SbO''' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \\ OK \\ O'' \\ OK \\ O'' \\ O'' \end{matrix}\right. = (SbO''')_4K_2O_7.$$

Dieses Salz scheint einer Säure von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{array}{l} SbO''' \left\{ \begin{array}{l} O'' \\ O'' \end{array} \right. \\ SbO''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \right. \\ SbO''' \left\{ OH \right. \\ SbO''' \left\{ \begin{array}{l} O'' \\ O'' \end{array} \right. \end{array} \right. = (SbO''')_4H_2O_7$$

zu entsprechen, die das zweite Anhydrid einer unbekannten Säure

$$\left.\begin{array}{l} SbO''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right. \\ SbO''' \left\{ \begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array} \right. \\ SbO''' \left\{ \begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array} \right. \\ SbO''' \left\{ \begin{array}{l} O'' \\ OH \\ OH \end{array} \right. \end{array} \right. = (SbO''')_4H_6O_9$$

sein würde.

Man sieht aus dem Erwähnten, dass die grössten Analogien zwischen den Antimonsäuren und den Phosphorsäuren existiren.

Intermediäres Antimonoxyd Sb_2O_4. Man erhält diesen Körper als ein weisses unlösliches Pulver, wenn man Antimonsulfid so lange röstet, bis es aufhört Sauerstoff zu absorbiren. Man kann diese Verbindung als Antimonylantimoniat $SbO''' \left\{ \begin{array}{l} O'' \\ SbO'_2 \end{array} \right.$ betrachten.

Verbindungen des Antimons mit dem Schwefel.

Man kennt zwei Antimonsulfide, das Trisulfid Sb_2S_3 und das Pentasulfid Sb_2S_5. Man erhält sie, indem man einen Strom Schwefelwasserstoff durch eine Lösung der entsprechenden Chloride $SbCl_3$ und $SbCl_5$ leitet.

Das Trisulfid kann man auch durch Erhitzen des Antimons mit Schwefel in den entsprechenden Verhältnissen erhalten. Wasserstoff reducirt es unter dem Einflusse der Hitze, indem Schwefelwasserstoff entsteht und Antimon in Freiheit gesetzt wird.

Mit Schwefelkohlenstoff behandelt giebt das Pentasulfid Schwefel ab, könnte also vielleicht nichts anderes als ein einfaches Gemenge sein. Den beiden Antimonsulfiden entsprechen wahrhafte Sulfosalze. Diese Sulfide lösen sich in einer Lösung von Kaliumsulfid auf und können als saure Anhydrosulfide betrachtet werden.

Es giebt eine Verbindung von Antimonprotoxyd mit dem Sulfid, die wegen ihrer vielfachen Anwendung in der Medizin von einer gewissen Wichtigkeit ist. Es ist dieses der sogenannte Kermes minerale.

Zur Darstellung des Kermes lässt man Natriumcarbonat auf Antimonsulfid einwirken, indem man entweder ein Gemenge dieser Körper zur Rothgluth erhitzt (trockner Weg), oder indem man Schwefelantimon mit einer Lösung von Natriumcarbonat kocht (nasser Weg). Hat man den trocknen Weg eingeschlagen, so zieht man dann mit Wasser aus, durch welchen Umstand die beiden Darstellungsweisen theoretisch auf ein und dasselbe zurückgeführt werden. Nach hinlänglichem Kochen filtrirt man heiss. Die filtrirte Flüssigkeit setzt alsdann beim Erkalten den Kermes ab.

Die Theorie dieser Darstellungsweise ist folgende: Durch die Einwirkung eines Theils des Natriumcarbonats auf einen Theil des Antimonsulfids entsteht Antimonoxyd und Natriumsulfid.

$$\underset{\text{Antimonsulfid.}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Natriumcarbonat.}}{3\left(\begin{matrix}CO'' \\ Na_2\end{matrix}\right\} O_2\Big)} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3CO_2} + \underset{\text{Natriumsulfid.}}{3\left(\begin{matrix}Na \\ Na\end{matrix}\right\} S\Big)} + \underset{\text{Antimonoxyd.}}{Sb_2O_3}$$

Das Antimonoxyd bleibt in Folge des unzersetzten Natriumcarbonats in Lösung, während das unveränderte Antimonsulfid durch das Natriumsulfid in Lösung tritt. Da aber das Antimonoxyd und -Sulfid in ihren entsprechenden Lösungsmitteln in der Wärme mehr als in der Kälte löslich sind, setzen sich beide bei dem Erkalten der Flüssigkeit ab und bilden den Kermes.

Die erkaltete Flüssigkeit enthält noch Antimonoxyd und -Sulfid in Lösung. Behandelt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so zersetzt diese das Natriumcarbonat und das Natriumsulfid und es setzt sich eine neue Menge von Antimonoxyd und -Sulfid ab. Doch wirkt das Oxyd weiter auf den aus der Zersetzung des Natriumsulfids herrührenden Schwefelwasserstoff ein und verwandelt sich gleichfalls in Sulfid und zwar so, dass man bei dieser zweiten Operation schliesslich nichts als Antimonsulfhydrat bekommt. Dieses Sulfid enthält selbst ein wenig Polysulfid. Letzteres stammt daher, dass eine kleine Menge Schwefel durch Chlorwasserstoffsäure auf Kosten der Natriumpolysulfide, die durch die Einwirkung der Luft auf das Natriummonosulfid entstanden sind, in Freiseit gesetzt worden ist.

$$\underset{\text{Natriumsulfid.}}{3Na_2S} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Natriumoxyd.}}{2Na_2O} + \underset{\text{Natriumtrisulfid.}}{Na_2S_3}$$

Dieses Gemenge von Antimontri- und Pentasulfidhydrat ist unter dem Namen von Goldschwefel (sulfur auratum antimonii) bekannt. Durch Rösten des natürlichen Schwefelantimons erhält man die unter den Namen Antimonglas, Antimonleber, Crocus metallorum etc. bekannten Oxysulfide.

Wismuth $\left.\begin{matrix}Bi_2\\Bi_2\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 210. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 840.

Das Wismuth kommt in der Natur gediegen vor. Seine Gewinnung beruht einfach auf einer Schmelzung, durch welche es von seiner Gangart befreit wird. Zu seiner vollständigen Reinigung löst man es in Salpetersäure und fügt der Lösung eine grosse Menge Wassers hinzu. Das Wismuth wird dann als untersalpetersaures Salz gefällt, während zu gleicher Zeit die übrigen Metalle in Lösung bleiben. Dieser Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und in einem Tiegel mit Kohle geglüht. Nach dem Erkalten findet man auf dem Boden des Tiegels einen sehr reinen Wismuthregulus.

Das Wismuth hat eine weisse Farbe, die ein wenig in's Rosenfarbene spielt; es ist hart und spröde, so dass man es pulverisiren kann. Es schmilzt bei 267^0 und kann durch Schmelzen krystallisirt erhalten werden, und zwar in Form von trichterförmigen Pyramiden, die aus übereinander gelagerten cubischen Krystallen gebildet sind. Diese Krystalle, die meistentheils von einer äusserst dünnen Oxydschicht bedeckt sind, bringen die Erscheinung der farbigen Ringe sehr schön zur Anschauung. Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich das Wismuth. Sein specifisches Gewicht beträgt 9.9.

In trockner Luft oxydirt sich das Wismuth nicht; von feuchter Luft wird es wenig angegriffen; unter dem gleichzeitigen Einfluss von Luft und Hitze oxydirt es sich sehr schnell.

Chlor verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Wismuth, dagegen wirken Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure auf diesen Körper nicht ein; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Hitze unter Freiwerden von Schwefeligsäureanhydrid auf.

Salpetersäure löst ihn in der Kälte auf, indem Wismuthtrinitrat entsteht.

Alle löslichen Salze, in welchen das Wismuth die Rolle eines positiven Elementes spielt, werden durch Wasser zersetzt; es entsteht alsdann ein basisches Salz, das niederfällt, während eine gewisse Menge Säure frei wird, die einen Theil des neutralen Salzes unzersetzt erhält.

Die Salze des Wismuths werden weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure gefällt. Ammoniak fällt sie als weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Durch Schwefelsäure entsteht in ihnen ein schwarzer, in Ammoniumsulfid unlöslicher, in kochender Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Chlor verbindet sich mit dem Wismuth zu einem Chlorid von der Formel $BiCl_3$. Dieses Chlorid ist in mit Chlorwasserstoffsäure gesättigtem Wasser löslich; eine grössere Menge Wasser zersetzt diese Lösung und fällt daraus ein Oxychlorid BiOCl, welches vor dem Trocknen durch die Formel 2BiOCl+aq dargestellt wird. Durch Glühen des auf die früher beschriebene Weise dargestellten Wismuthsubnitrats erhält man ein Oxyd von der Formel Bi_2O_3. Dieses Oxyd ist ein basisches Anhydrid. Durch Fällen eines löslichen Wismuthsalzes vermittelst Kaliumhydrat lässt sich auch ein Hydrat von der Zusammensetzung $BiHO_2$ erhalten, welches das erste Anhydrid des unbekannten Hydrates BiH_3O_3 darstellt.

Vermengt man das soeben erwähnte Hydrat mit einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumhydrat, und leitet durch das Gemenge einen Chlorstrom, so scheidet sich eine blutrothe Masse ab, die bei der Behandlung mit Säuren Wismuthsäure abgiebt. Diese Säure verwandelt sich durch die Einwirkung der Hitze in Wismuthsäureanhydrid Bi_2O_5.

In Betreff der normalen Säure ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt, welcher der verschiedenen Phosphorsäuren sie entspricht.

Durch Schmelzen des Wismuths mit Schwefel erhält man ein Sulfid Bi_2S_3, das man auch als braunschwarzen Niederschlag erhalten kann, wenn man einen Schwefelwasserstoffstrom in die Lösung eines Wismuthsalzes leitet.

Uranium $\left.\begin{matrix}U_2\\U_2\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 120. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 480.

Man erhält das Uranium in freiem Zustand, indem man das Uraniumprotochlorid in der Hitze durch Kalium zersetzt. Das Uranium bleibt in Form eines dunkelgrauen Pulvers zurück.

Erhitzt man das Uranium in einem Tiegel bis zur Weissglühhitze mit Natriumchlorid, so wird es weisslich-gelb, hart und halb-hämmerbar. Sein specifisches Gewicht beträgt alsdann 18.4; in Berührung mit Luft nimmt es eine gelbe Färbung an.

Im pulverförmigen Zustande brennt es in einer Chloratmosphäre und vereinigt sich gleichfalls unter Lichterscheinung mit dem Schwefel bei dessen Siedetemperatur. Säuren lösen es unter Entwickelung von Wasserstoff auf; solche Lösungen sind grün, wenn die Säure nicht zugleich als Oxydationsmittel wirkte.

Das Uranium kann an der Luft unter lebhafter Feuererscheinung verbrennen.

Es bildet mehrere Verbindungen mit dem Sauerstoff, von welchen besonders zwei hervorzuheben sind, nämlich das Protoxyd UO und das Sesquioxyd U_2O_3; beide treten, ähnlich wie das Antimonsesquioxyd, als basische Anhydride auf; doch kann sich das Sesquioxyd zu gleicher Zeit auch wie ein Säureanhydrid verhalten: Jedem dieser beiden Oxyde entspricht eine Reihe von Salzen, dem Sesquioxyd die der Uranate.

An dieser Stelle beschäftigen wir uns nur mit dem Sesquioxyd, das allein einen theoretischen Werth hat.

Uraniumsesquioxyd R_2O_3. Das in Böhmen vorkommende Mineral, die Pechblende, besteht zum grossen Theil aus Uraniumoxyden. Erhitzt man dieses mit Salpetersäure, so erhält man eine gelbe Lösung, die Uranitrat enthält. Die zur Trockne eingedampfte Lösung hinterlässt einen Rückstand, den man mit Aether behandelt, welcher das Urannitrat auflöst, während die andern Körper zurückbleiben. Dann verdampft man den Aether bei gewöhnlicher Temperatur und erhält so reines Urannitrat. Man braucht dieses Salz dann nur auf 250° zu erhitzen, um es in Uraniumsesquioxyd U_2O_3 umzuwandeln.

Malaguti hat ein Uranhydrat $\left.\begin{matrix}UO\\H\end{matrix}\right\}O$ erhalten, indem er eine alkoholische Lösung von Urannitrat zur Trockne verdampfte und das

Produkt der gegen das Ende der Operation sehr heftig eintretenden Reaction mit Wasser wusch. Dieses Hydrat ist das erste Anhydrid des normalen unbekannten Hydrates $\left.\begin{matrix}U'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$.

Die Uransalze leiten sich sämmtlich durch Substitution eines Säureradikales für H aus diesem ersten Anhydrid her; sie haben also als allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}UO\\R\end{matrix}\right\}O$. Man kennt kein Beispiel eines Salzes, das man aus dem normalen Hydrat $\left.\begin{matrix}U'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ ableiten könnte, welches der Formel $\left.\begin{matrix}U'''\\R_3\end{matrix}\right\}O_3$ entspräche.

Diese Thatsache, die der schon bei Gelegenheit des Antimons erwähnten analog ist, hat an sich nichts Ueberraschendes. Wir wissen, dass allen Säuren oder basischen Hydraten, die mehr als zwei Atome Wasserstoff enthalten, Anhydride entsprechen, die noch die Rolle einer Säure oder Base spielen und folglich Salze geben können. Je nach der Natur der Körper ist bald die molekulare Anordnung des normalen Hydrates die beständigste, und in diesem Falle sind die hauptsächlichsten Salze in der Art angeordnet, und diejenigen, die man von den Anhydriden ableitet, sind unbeständig und haben unaufhörlich das Bestreben, sich dem Typus des normalen Hydrates unterzuordnen; bald dagegen ist die molekulare Anordnung des Anhydrids die beständigste; alsdann erscheinen die Salze nach dieser letzteren zusammengesetzt, und, erhält man auch manchmal solche, die sich aus dem normalen Hydrat ableiten lassen, so bestreben sie sich doch stets, auf den Typus des Anhydrids zurückzukommen.

Es kann sogar vorkommen, dass Verbindungen, die dem Typus des normalen Hydrates angehören, zu unbeständig sind, als dass man im Stande sein könnte, irgend eine von ihnen darzustellen.

Bei der Phosphorsäure und ihren Salzen haben wir ein Beispiel der ersten Art gesehen, ein solches der zweiten bieten uns die Uran- und Antimonsalze.

Früher, als man sich des Begriffs der Atomigkeit noch nicht bediente, als unsere heutige Art und Weise der Auffassung noch nicht bekannt war, erklärte man sich die Bildung der Salze auf eine ganz andere Weise. Man glaubte, dass alle Naturkörper aus zwei einfachen oder zusammengesetzten Prinzipien gebildet seien, die mit entgegengesetzter elektrischer Polarität begabt, sich gegenseitig sättigten.

Bei sauerstoffhaltigen Salzen z. B. nahm man das Vorhandensein

zweier getrennter sauerstoffhaltiger Gruppen an, von der die eine den Namen Base, die andere den Namen Säure trug. Diese Anschauung ist in der Geschichte der Wissenschaft unter dem Namen der dualistischen Theorie bekannt.

Nach dieser Theorie z. B. schrieb man das Kaliumsulfat $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$ K_2O,SO_3, man nahm darin die Existenz zweier, vollständig fertig gebildeter Gruppen an, von denen die eine K_2O (das basische Anhydrid) den Namen Base erhielt, während die andere (das Säureanhydrid) Säure genannt wurde.

In unseren normalen Säuren und Basen nahmen die Anhänger der dualistischen Theorie eine Säure oder Base mit Wasser an. Sie schrieben die Schwefelsäure SO_3,H_2O und das Kaliumhydrat K_2O,H_2O. Häufig konnte dieses nur in der Weise geschehen, dass Formeln verdoppelt werden mussten, welche sich durch ein genaueres Studium der Molekulargewichte als einfacher ergaben, oder indem sie für die Aequivalente Zahlen annahmen, die um die Hälfte kleiner waren als unsere gegenwärtigen Atomgewichte. So konnte z. B. die Salpetersäure HNO_3 nur $N_2O_5, H_2O = N_2H_2O_6$ geschrieben werden; in dem Falle war aber diese Formel das Doppelte der wirklichen NO_5HO, und man war dann ferner genöthigt $O = 8$ anzunehmen, während das Atomgewicht des Sauerstoffs in Wirklichkeit gleich 16 ist.

Von den verschiedenen Beweggründen, die die Chemiker veranlasst haben, die dualistische Anschauungsweise aufzugeben, ist dieser einer der hauptsächlichsten. In der That ist diese Theorie entweder mit unseren Molekulargewichten oder mit unseren Atomgewichten nicht im Einklang.

Haben wir ein basisches Anhydrid, welches mehrere Atome Sauerstoff enthält, so sagen wir heute, dass diesem Anhydrid ein Maximumhydrat entspricht, und häufig enthalten die Anhydride noch Wasserstoff; erstere nennen wir Hydrate, und die davon abgeleiteten Salze Hydrat- oder Normalsalze, um solche Körper von allen denen zu unterscheiden, die nach Art der Anhydride gruppirt sind.

Ausserdem wissen wir, dass wenn das mit dem Sauerstoff verbundene Element eine ungerade Atomigkeit hat, das Hydrat auf dem Wege der doppelten Zersetzung entsteht und gerade so viel Hydroxyl als das Oxyd Sauerstoff enthält, während für den Fall, dass die Atomigkeit des Elementes durch eine gerade Zahl dargestellt wird, das Hydrat durch einfache Addition entsteht und gerade doppelt so viel Hydroxyl als das Oxyd Sauerstoff enthält.

$$\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Au'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Goldoxyd. Wasser. Maximumgold-hydrat.

$$Ba''O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = Ba''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Bariumoxyd. Wasser. Bariumhydrat.

Da nun die Normalsalze aus der Substitution eines Säureradikals an die Stelle des typischen Wasserstoffs der normalen Basen entstehen, so sieht man, dass zwischen der Zahl der Sauerstoffatome, die ein basiches Oxyd enthält, und der Zahl von sauren Radikalen, die in den neutralen, von diesen Oxyden abgeleiteten Normalsalzen auftreten, eine Beziehung besteht.

So müssen z. B. bei solchen Oxyden, welche Elemente von unpaarer Atomigkeit enthalten, die normalen Salze das Radikal einer einbasischen Säure so oftmal in sich schliessen, als diese Oxyde Sauerstoff enthalten. In dem Falle dagegen, wo die basischen Oxyde Elemente von gerader Atomigkeit enthalten, muss die Anzahl der Radikale verdoppelt werden.

K_2O	$KONO_2$
Wasserfreies Kaliumoxyd.	Kaliumnitrat.
$Ba''O$	$Ba''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right.$
Wasserfreies Bariumoxyd.	Bariumnitrat.

Ein Unterschied zwischen der Constitution von Salzen, welche Elemente von unpaarer Atomigkeit enthalten, und solchen, die Elemente von paarer Atomigkeit in sich schliessen, existirte für die Anhänger der dualistischen Theorie nicht. Da sie den Begriff der Atomigkeit nicht kannten, so verdoppelten sie die ersteren oder dividirten die letzteren durch zwei, wodurch alle Formeln unter sich ähnlich wurden. Nach dieser Theorie nehmen z. B. die vorher als Beispiel genommenen Salze folgende Form an:

entweder:

K_2O	K_2O,N_2O_5
Kaliumoxyd.	Kaliumnitrat.
BaO	$BaON_2O_5$
Bariumoxyd.	Bariumnitrat.

oder:

KO	KO,NO_5
Kaliumoxyd.	**Kaliumnitrat.**
BaO	BaO,NO_5
Bariumoxyd.	**Bariumnitrat.**

wobei man in den beiden letzteren Fällen $O = 8$ und $Ba = 68.5$, anstatt $O = 16$ und $Ba = 137$ annahm.

Wie man beim Anblicke dieser dualistischen Formeln ersieht, war die in einem normalen neutralen Salze enthaltene Säuremenge stets gleich der Zahl der in der Base enthaltenen Sauerstoffatome; aus dieser Ansicht leitet sich folgendes von Richter aufgestellte Gesetz her:

In den neutralen Salzen*) besteht zwischen der Säure und dem Sauerstoff der Base ein constantes Verhältniss.

Dieses Gesetz drückte Berzelius folgendermaassen aus: Für jede neutrale Salzart besteht zwischen dem Sauerstoff der Base und dem der Säure ein constantes Verhältniss.

Beim Kaliumnitrat z. B., welches nach der dualistischen Anschauung die Formel KO,NO_5 hat, war das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure wie 1 : 5. Dasselbe Verhältniss muss sich dann bei allen neutralen Nitraten wiederfinden. Ein Salz, dessen Base O_2 enthält, muss in der Säure O_{10} einschliessen, d. h. das Salz muss zweimal NO_5 enthalten. Kommt dagegen in der Base O_3 vor, so muss das Salz $3NO_5$ einschliessen u. s. w.

Wenn z. B. das neutrale Kaliumnitrat die Formel KO,NO_5 hatte, so war die des neutralen Maximumeisennitrats $Fe_2O_3,3NO_5$, und würde $Fe_4O_6,6NO_5$ gewesen sein, wenn man für das Eisensesquioxyd ein seinem Molekulargewicht 160 gleiches Aequivalent angenommen hätte, anstatt ihm ein Aequivalent von 80 zuzutheilen.

Diesem Gesetz waren die Oxyde des Antimons und Urans nicht unterworfen und bildeten davon eine Ausnahme. Diese Oxyde, die O_3 enthielten, mussten sich dem Richter'schen Gesetz gemäss mit drei Aequivalenten einer beliebigen Säure vereinigen, um neutrale Salze zu bilden, während sie sich in der That nur mit einem einzigen Säureaequivalent vereinigten.

Um diese Anomalie zu erklären, nahm Peligot an, dass die drei Sauerstoffaequivalente des Uraniumsesquioxyds U_2O_3 ($U = 60$; $O = 8$) sich in verschiedenen Zuständen befinden, indem zwei mit

*) Neutralen, normalen, d. h. solchen, die sich von einem normalen oder gesättigten *Hydrat* ableiten lassen.

dem Uranium das zusammengesetzte Radikal U_2O_2 bilden, während das dritte mit diesem Radikal verbunden sei, gerade so, wie es bei den anderen Oxyden mit den Metallen verbunden ist. Die Uraniumsalze und Hydrate erhielten dann die Formeln: U_2O_2O,HO und U_2O_2O,A (wo A eine beliebige Säure bedeutet). Auf diese Weise war das normale Verhältniss wieder hergestellt, da dieses Verhältniss nicht zwischen dem Sauerstoff der Säure und der Gesammtheit des Sauerstoffs der Base bestehen konnte, sondern zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem fundamentalen Sauerstoff der Base, d. h. dem Sauerstoff, dessen Gegenwart dem Körper seine basischen Eigenschaften verleiht.

Mit den Atomgewichten des Uraniums $U = 120$ und des Sauerstoffs $O = 16$ geht die Formel des Radikals U_2U_2 in UO über. Wir können also Peligot's Theorie auch auf unsere Formeln übertragen und uns die Frage vorlegen, ob wir in den Uransalzen in der That das Radikal UO anzunehmen berechtigt sind.

Die Gegenwart des Radikals UO in den Uransalzen ist ausser Zweifel. Dies haben wir bereits ausgesprochen, als wir sagten, dass diese Salze sich aus dem ersten Anhydrid des normalen unbekannten Hydrats ableiten lassen. Die Anhydride entstehen in der That, wenn man in einem Hydrat 2(HO) durch O substituirt. Ist also das normale Hydrat $U''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$, so wird das erste Anhydrid $U''' \left\{ \begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix} \right.$ sein, eine Formel, die man auch $\left. \begin{matrix} UO' \\ H \end{matrix} \right\} O$ schreiben kann, um anzudeuten, dass der typische Wasserstoff der Verbindung mit dem Uranyl UO durch Vermittlung des Sauerstoffs verbunden ist.

Das Hydrat $\left. \begin{matrix} UO \\ H \end{matrix} \right\} O$ ist in seiner molekularen Anordnung so beständig, dass ihm auch das Chlorid der Zusammensetzung nach entspricht. Denn wenn man Chlor auf Uraniumsesquioxyd einwirken lässt, so entsteht nicht das Chlorid $U''' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$, sondern das Oxychlorid $U''' \left\{ \begin{matrix} O'' \\ Cl \end{matrix} \right. = UOCl$.

Die wenigen soeben bei Gelegenheit des Uraniums angestellten theoretischen Betrachtungen zeigen, um wie Vieles umfassender unsere heutigen Theorieen sind, als die alten, da sich den neueren Ansichten auch solche Thatsachen als normale unterordnen, die gemäss der alten Anschauungsweise als Ausnahmsfälle angenommen werden mussten.

Das Uraniumsesquioxyd hat eine gelbe Farbe. Stark erhitzt verliert es einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in ein grünes Oxyd U_3O_4. Es löst sich leicht in Säuren unter Bildung von gelben Salzen und in Lösungen von Alkalien unter Bildung von Uranaten, in welchen das Uranyl als Säureradikal auftritt. Mischt man Uraniumsesquioxyd mit Kohle und erhitzt das Gemenge im Wasserstoffstrom, so bildet sich Uraniumprotoxyd UO oder besser U_2O_2. In einem Chlorstrom giebt dasselbe Gemenge ein Chlorid von der Zusammensetzung UCl_2 oder besser U_2Cl_4.

Versetzt man das Protoxyd mit einer Lösung von Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von metallischem Silber und ein Uransalz. Das Protoxyd verhält sich also gerade wie eine Zinkplatte:

$$2\left(\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}UO\\UO\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}NO_2'\\UO'\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$$

Silbernitrat. Uranium-protoxyd. Uraniumnitrat. Silber.

Unterscheidungsmerkmale der Uraniumsalze. Die Minimumsalze (Salze, die sich, wie z. B. das Protochlorid U_2Cl_4, vom Protoxyd ableiten lassen) sind grün. Sie geben mit kaustischen Alkalien und Ammoniak einen gelatinösen schwarzbraunen Niederschlag, der sich an der Luft gelb färbt, indem er in Maximumhydrat übergeht.

Die Uransalze, die sich von dem Hydrat $\left.\begin{matrix}UO\\H\end{matrix}\right\}O$ ableiten lassen, sind gelb. Alkalien bringen in ihren Lösungen einen gelben, im Ueberschusse löslichen Niederschlag hervor.

Lässt man die alkoholischen Lösungen dieser Salze von der Sonne bescheinen, so werden sie grün, weil sie unter Sauerstoffverlust zu Minimumsalzen reducirt werden.

Allgemeine Bemerkungen über die fünfatomigen Metalloide.

Der Grundcharakter der zu dieser Familie gehörigen Metalloide ist der, dass sie sich als fünfatomige Elemente mit fünf oder mit drei einatomigen Atomen vereinigen können, indem sie zu Verbindungen zusammentreten, die den beiden Typen RX_3 und RX_5 angehören.

Es ist auffallend, dass in den Fällen, wo sich nur ein einatomiges Radikal mit einem dieser Körper verbindet, die Verbindung im hohen

Grade die Neigung hat, sich dem Typus RX_3 anzuschliessen, während sich vorzugsweise die Gruppe RX_5 bildet, wenn zwei verschiedene Radikale zu gleicher Zeit auftreten.

Von dem eben besprochenen Gesetze machen das Wismuth und das Uranium eine Ausnahme: sie bilden niemals Verbindungen, die der Formel RX_5 entsprechen. Beachtet man nichtsdestoweniger den Umstand, dass vom Stickstoff ausgehend die Stabilität der erwähnten Verbindungen immer mehr abnimmt, beachtet man ferner, dass die Verbindungen des Wismuths und des Uraniums mit dem Sauerstoff die allergrössten Analogieen mit den Sauerstoffverbindungen des Antimons haben, so ist man zu der Annahme gezwungen, dass auch das Wismuth und Uranium zur Familie der fünfatomigen Metalloide zu rechnen sind, wobei man voraussetzt, dass man diejenigen ihrer Verbindungen, die der Formel RX_5 entsprechen würden, nur desshalb nicht kennt, weil ihre Darstellung wegen ihrer allzu geringen Beständigkeit nicht gelungen ist.

Diejenigen dieser Metalloide, welche sich mit dem Wasserstoff verbinden, geben Verbindungen von der allgemeinen Formel RH_3. Ist das Radikal R der Stickstoff, so vereinigt sich die Verbindung mit grosser Begierde mit Säuren, um in die Gruppe RX_5 überzugehen.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{HCl} = \underset{\text{Ammoniumchlorid.}}{NH_4Cl}$$

Ist das Radikal R der Phosphor, so ist die vorhergehende Reaction nur noch mit der Brom- und Jodwasserstoffsäure möglich, und selbst dann sind die gebildeten Verbindungen unbeständig.

Der Arsen- und Antimonwasserstoff verbinden sich weder mit Wasserstoff-, noch mit Sauerstoffsäuren, und nur in dem Falle, wo ihr Wasserstoff durch organische Radikale ersetzt ist, bilden sie eine geschlossene Gruppe, indem sie zwei neue einatomige Radikale fixiren.

Wir wissen, dass die mehratomigen Radikale sich in den Molekülen anhäufen können, wobei sie einen Theil ihrer Sättigungscapacität $= 2n - 2$ verlieren, wenn man die Zahl der in einem Molekül vorhandenen Atome n nennt. Wir wissen ebenfalls, dass jede Verbindung, die einatomige Radikale enthält, nach einander ein, zwei, drei . . . . n Moleküle dieser letzteren verlieren kann, wobei ungesättigte Körper entstehen. Hiernach müsste auch ein zu dieser Gruppe gehöriger Körper folgende Verbindungen mit einatomigen Radikalen bilden können:

16*

RX_5 — RX_3 — RX
R_2X_8 — R_2X_6 — R_2X_4 — R_2X_2
R_3X_{11} — R_3X_9 — R_3X_7 — R_3X_5 — R_3X_3 — R_3X
R_4X_{14} — R_4X_{12} — R_4X_{10} — R_4X_8 — R_4X_6 — R_4X_4 — R_4X_2

Von diesen condensirten Verbindungen sind nur wenige bekannt; doch giebt es zwei Verbindungen des Phosphors und eine Verbindung des Arsens, die in klarer Weise zweien dieser Formeln entsprechen. Es sind dies der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4, der feste Phosphorwasserstoff P_4H_2 und der feste Arsenwasserstoff As_4H_2.

Die fünfatomigen Metalloide können sich auch mit dem Sauerstoff und den zweiatomigen Radikalen im Allgemeinen vereinigen. Da diese letzteren sich in unbeschränkter Weise anzuhäufen im Stande sind, so ist die Zahl der möglichen Verbindungen hier unzählig. Weil jedoch das Hinzukommen einer beliebigen Zahl von Atomen eines Radikals von gerader Atomigkeit zu einem dieser Metalloide nur ein zusammengesetztes Radikal von ungerader Atomigkeit geben kann und weil derartige Radikale nicht im Zustande der Freiheit bestehen können, so verbindet sich der Sauerstoff und die ihm ähnlichen Elemente nur dann mit den Gliedern der Stickstoffgruppe, wenn die neue Verbindung zwei Atome des fünfatomigen Metalloids enthält (wobei die isolirbaren Verbindungen und nicht die Radikale, die in den Verbindungen auftreten können, gemeint sind); doch giebt es zu dieser Regel, die sonst sehr gut mit den uns bekannten Thatsachen übereinstimmt, zwei Ausnahmen, das Stickstoffoxydul, dessen Formel NO und nicht N_2O_2 ist, und die Untersalpetersäure, welche die Formel NO_2 und nicht N_2O_4 hat.

Anhang an die Metalloide.

Atmosphärische Luft. Die qualitative Zusammensetzung der atmosphärischen Luft wurde zum ersten Male von Lavoisier ermittelt. Wir erwähnen hier kurz der Art und Weise, wie dieser Chemiker bei Anstellung des Versuchs verfuhr.

Lavoisier nahm einen Ballon B (Fig. 34), dessen sehr langen Hals er zweimal umbog. Diesen Ballon füllte er theilweise mit Quecksilber und tauchte das freie Ende des Halses unter eine mit Luft angefüllte Glocke E, die er über eine Quecksilberwanne D brachte.

Die in dem Ballon enthaltene Luft konnte frei mit der in der Glocke enthaltenen communiciren.

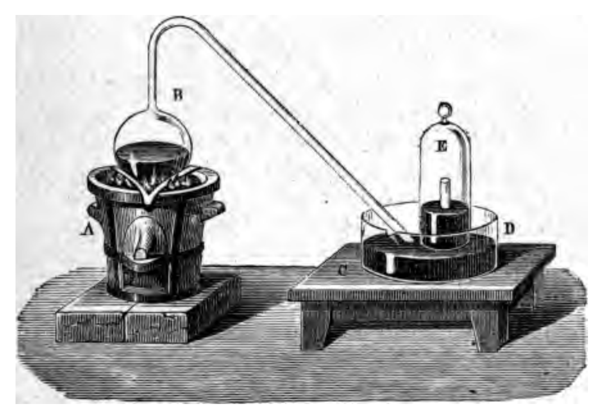


Fig. 34.

Unter den so hergerichteten Apparat brachte Lavoisier Feuer und erhitzte den Ballon während zwölf Tagen auf eine dem Siedepunkte des Quecksilbers naheliegende Temperatur, wobei er beobachtete: 1) dass das Quecksilber des Ballons sich mit einer rothen Schicht bedeckte; 2) dass das Luftvolum in der Glocke abnahm.

Als das Gasvolum im Apparat nach zwölf Tagen sich nicht mehr verminderte und die rothe Schichte sich auch nicht mehr zu vermehren schien, unterbrach Lavoisier die Operation. Er erkannte alsdann, dass das in der Glocke eingeschlossene Gas die Eigenschaften besass, deren wir als dem Stickstoff eigenthümlich erwähnt hatten. Andererseits sammelte er die rothe Schicht, die sich gebildet hatte, und erhitzte sie stark in einer kleinen Röhre, die an ihrem einen Ende zugeschmolzen war. Hierbei wurde Quecksilber zurückgebildet, während sich ein Gas entwickelte, das Lavoisier mit den Eigenschaften begabt erkannte, die wir als dem Sauerstoff angehörig beschrieben haben.

Dieser Versuch zeigte, dass die Luft aus zwei Gasarten zusammengesetzt ist, denen Lavoisier die noch heute gebräuchlichen Namen zutheilte. Doch konnte er eine quantitative Analyse der Luft durch diesen Versuch nur annähernd anstellen. Eine solche gelang

erst den Nachfolgern dieses berühmten Chemikers. Zum Zweck derselben bediente man sich nach einander manigfaltiger Methoden.

Analyse der Luft durch Phosphor. Ueber eine Quecksilberwanne (Fig. 35) bringt man eine kleine graduirte Glocke, die ein gemessenes Luftvolum enthält. Man führt alsdann in diese Glocke ein Phosphorkügelchen ein, das an einem Eisendraht gehalten wird, und überlässt den Apparat so lange sich selbst, bis das Gasvolum nicht mehr abnimmt, was häufig ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt. Schliesslich schüttelt man den Apparat vorsichtig, um die Phosphordämpfe zu entfernen, und misst das übrig gebliebene, aus Stickstoff bestehende Gasvolum. Anstatt in der beschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch ein Stück Phosphor in einer umgebogenen, oben zugeschmolzenen Glasröhre (Fig. 36) mit einer kleinen Spirituslampe erhitzen. Die Verbindung des Sauerstoffs und des Phosphors geschieht in diesem Falle sehr schnell. Man muss den Versuch über einem mit Wasser angefüllten Gefäss anstellen, um die bei der Oxydation des Phosphors entstehenden Säuren aufzulösen.

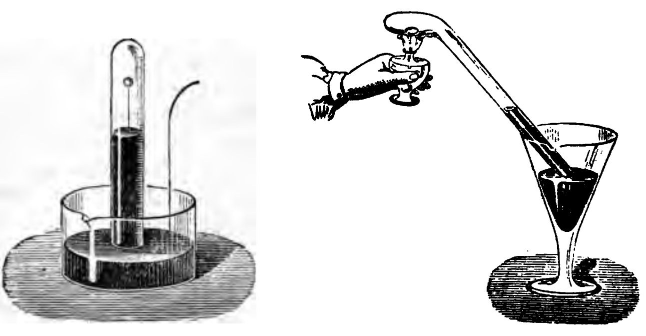


Fig. 35. Fig. 36.

Wie man auch verfährt, findet man, dass 100 CC Luft einen Rückstand von 79 CC lassen, was 21 CC verschwundenen Sauerstoffs entspricht.

Analyse der Luft durch Kupfer und Säure. In Gegenwart von Säuren absorbirt das Kupfer Sauerstoff. Bringt man in ein mit einem bekannten Luftvolum angefülltes Messgefäss eine mit Schwefelsäure befeuchtete Kupferplatte, so wird das Metall nach einer gewissen

Zeit allen Sauerstoff absorbirt haben und es bleibt im Gefäss nichts als reiner Stickstoff zurück, den man nun messen kann.

Analyse der Luft vermittelst Pyrogallussäure und Kaliumhydrat. In Berührung mit Kaliumhydrat absorbirt die Pyrogallussäure Sauerstoff. Man stellt zum Zweck der Analyse eine mit Luft gefüllte Röhre über Quecksilber und führt in dieselbe mit Hülfe einer gekrümmten Pipette nacheinander Pyrogallussäure und Kaliumhydrat ein, schüttelt und misst nach der Absorption das zurückgebliebene Gas. Dieses Gas besteht aus reinem Stickstoff; aus der Differenz bestimmt man den Sauerstoff.

Eudiometrisches Verfahren. In ein Eudiometer füllt man ein gemessenes Volum atmosphärischer Luft V und ein gleichfalls gemessenes Volum Wasserstoff V', was für das Volum des Gemenges die Summe $V + V'$ giebt.

Dann lässt man den elektrischen Funken zwischen den Drähten überschlagen und misst nach der Explosion das Volum des übriggebliebenen Gases, das man zu V'' findet; $V + V' - V''$ stellt also das durch die Verbrennung verschwundene Gas dar. Da nun das verschwundene Gas zu Wasser wurde und ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, damit es sich vollständig in Wasser verwandeln kann, $1/3$ Sauerstoff haben muss, so bestand das Luftvolum aus $\frac{V + V' - V''}{3}$ Sauerstoff und $V - \frac{V + V' - V''}{3}$ Stickstoff.

Durch dieses Verfahren findet man gerade so, wie bei der mittelst Phosphor angestellten Analyse, dass die Luft in 100 Theilen enthält:

Sauerstoff	21 Volume.
Stickstoff	79 „ .

Verfahren nach Dumas und Boussingault. Nach dieser Methode ermittelt man die die Luft bildenden Bestandtheile dem Gewichte nach; ausserdem kann man nöthigenfalls durch denselben Versuch neben dem Sauerstoff und Stickstoff auch die in der Luft enthaltene Menge von Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf bestimmen.

Der Apparat besteht (Fig. 37): 1) aus einem grossen Ballon A, der an seinem oberen Ende mit einem luftdicht schliessenden Hahn R versehen ist, an welchem ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr B angekittet ist; 2) dieses Rohr steht durch einen kupfernen, durch Kautschuck verbundenen Hahn R' mit einem anderen grösseren Por-

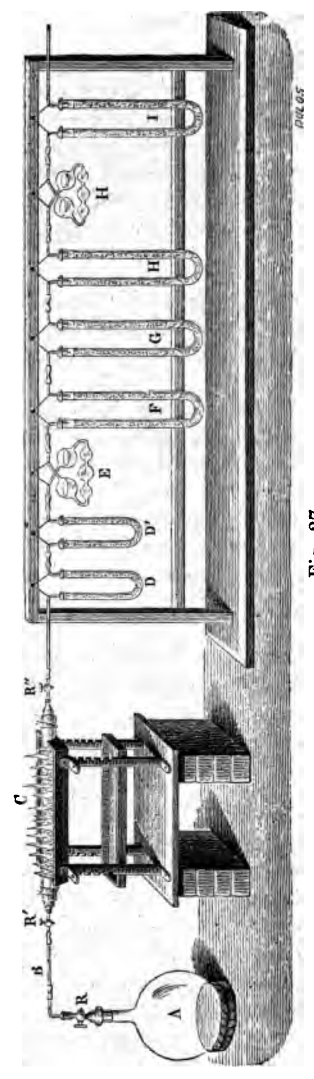


Fig. 37.

zellanrohr in Verbindung, welches auf einen Rost von Eisenblech C liegt; 3) das Porzellanrohr lässt sich an seinem anderen Ende durch einen Hahn R'' verschliessen, vermittelst dessen es mit einer Reihe von U-Röhren und Liebig'schen Kugelröhren in Verbindung steht, die man entweder mit flüssigem Kaliumhydrat, oder mit Schwefelsäure, oder mit durch Kaliumhydrat oder durch Schwefelsäure angefeuchtetem Bimsstein oder mit festem Kaliumhydrat anfüllt. Diese Röhren sind bestimmt, das Kohlensäureanhydrid und den Wasserdampf zu absorbiren.

Vor der Operation pumpt man den Ballon A luftleer und wiegt ihn. Sein Gewicht sei p. Dann füllt man das Porzellanrohr mit Kupferspänen, pumpt es gleichfalls luftleer und bestimmt sein Gewicht p'. Will man auch das Wasser und das Kohlensäureanhydrid bestimmen, so wiegt man alle mit Kaliumhydrat und Schwefelsäure gefüllten Apparate zusammen.

Ist dies geschehen, so setzt man den Apparat zusammen. Man erhitzt das mit metallischem Kupfer angefüllte Porzellanrohr zur Rothgluth und öffnet den Hahn R'', wobei man Sorge trägt, die Luft nur langsam eintreten zu lassen. Ist dieses Rohr voll Gas, was man daran erkennen kann, dass keine Luftblasen mehr durch die Kugelröhren steigen so öffnet man den Hahn R' Die Luft tritt alsdann in den Ballon ein. Hört die Luft auch dann auf durchzu-

strömen, so schliesst man die Hähne R, R′ und R″ und nimmt den Apparat auseinander.

Indem die Luft über das zur Rothgluth erhitzte Kupfer streicht, giebt sie allen ihren Sauerstoff an das Metall ab; das Porzellanrohr enthält dann zu Ende der Operation sämmtlichen Sauerstoff der zersetzten Luft, während sich der Stickstoff zugleich in diesem Rohr und in dem Ballon A vorfindet. Man wiegt nun den mit Stickstoff gefüllten Ballon A, sein Gewicht sei P; P—p ist alsdann das Gewicht des in ihm enthaltenen Stickstoffs.

Dann wiegt man gleichfalls das mit Stickstoff angefüllte Porzellanrohr. Sein Gewicht sei P′; pumpt dieses nochmals aus und bestimmt sein Gewicht; dieses sei P″. P′—P″ ist alsdann das Gewicht des in dem Rohr vorhanden gewesenen Stickstoffs. Die Gesammtmenge dieses Gases beträgt demnach P—p+P′—P″.

Andererseits stellt P″—p′ die Gewichtsmenge des durch das Kupfer zurückgehaltenen Sauerstoffs dar.

Das Gewicht des Wassers und des Kohlensäureanhydrids, die in den vor dem Apparat angebrachten Röhren zurückgehalten worden sind, sei Q und Q′. Nothwendigerweise ist das Gewicht der zersetzten Luft gleich der Summe der Gewichte der verschiedenen, sie zusammensetzenden Elemente. Man erhält also als dieses P—p+P′—P″+P″—p′+Q+Q′.

Man kennt also die Gewichtsmengen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf, die in einem bestimmten Luftgewicht enthalten sind, und hat nunmehr nur noch nöthig, diese Zahlen in Volumzahlen umzurechnen, indem man sich auf die bekannten specifischen Gewichte des Sauerstoffs und Stickstoffs bezieht.

Dumas und Boussingault haben auf diese Weise gezeigt, dass die Luft in 100 Gewichtstheilen enthält:

Sauerstoff 23
Stickstoff . . . . 77.

In 100 Volumen:

Sauerstoff 20.8
Stickstoff . . . . 79.2.

Das Kohlensäureanhydrid und das Wasser finden sich in der Luft in veränderlichen Verhältnissen. Im Durchschnitt enthält dieselbe 0.0003 bis 0.0006 des ersteren und 0.006 bis 0.009 des letzteren.

Lässt man durch vollständig von Kohlensäureanhydrid befreite, mit Wasserstoff gemischte Luft eine Reihe elektrischer Funken schlagen, so findet man, dass sich eine sehr kleine Menge Kohlen-

säureanhydrid bildet, doch immer noch so viel, dass es das Kalkwasser trübt. Dieser Versuch beweist, dass in der Luft neben dem Kohlensäureanhydrid noch ein anderes kohlenstoffhaltiges und brennbares Princip enthalten ist, dessen Natur man nicht vollständig kennt. Gleichfalls hat man in der Luft Spuren von Ammoniak, Barral sogar die Gegenwart einer phosphorhaltigen Substanz nachgewiesen.

Nachdem man sich von der Unveränderlichkeit des Verhältnisses, welches in der Luft zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff besteht, überzeugt hat, bleibt noch übrig, zu untersuchen, ob diese beiden Körper in der Luft chemisch verbunden sind oder ob sie nur ein einfaches Gemenge bilden.

Die Luft muss man aus folgenden Gründen als ein einfaches Gemenge betrachten:

1) Bei den Verbindungen der Gase besteht zwischen dem Volum der sich verbindenden Gase und dem der Verbindung stets ein einfaches Verhältniss; noch mehr, es findet bei der Verbindung stets Contraction statt, wenn sich die beiden sich verbindenden Gase nicht in gleichen Volumen vereinigt haben. Es giebt aber durchaus keine einfache Beziehung zwischen dem Volum des in der Luft enthaltenen Stickstoffs und dem des Sauerstoffs und die Summe dieser Volume stellt genau ohne irgend welche Contraction das Luftvolum dar.

2) Mischt man Stickstoff und Sauerstoff in den in der Luft vorhandenen Verhältnissen, so erhält man Luft, die alle Eigenschaften der gewöhnlichen besitzt, doch lässt sich weder mit dem feinsten Thermometer eine Temperaturerhöhung, noch mit dem empfindlichsten Elektroscop ein Auftreten von Elektricität nachweisen, während bei jeder chemischen Verbindung Temperaturerhöhung und Freiwerden von Elektricität stattfindet.

3) In der Luft behält der Sauerstoff und der Stickstoff die ihnen eigenthümliche Löslichkeit, und es enthält, da der Sauerstoff löslicher ist als der Stickstoff, die im Wasser enthaltene Luft mehr Sauerstoff als die gewöhnliche Luft. Diese Erscheinung würde nicht stattfinden, wenn die Luft eine Verbindung wäre; denn alsdann würden die beiden Gase, aus denen sie besteht, den jedem von ihnen eigenthümlichen Löslichkeitsgrad verlieren und eine gemeinschaftliche, von der ursprünglichen unabhängige Löslichkeit erhalten.

4) Man weiss, dass die brechende Kraft der zusammengesetzten Gase stets grösser oder kleiner ist, als die Summe derer ihrer Elemente; die Luft dagegen hat eine brechende Kraft, die der Summe der brechenden Kräfte ihrer Elemente gleich ist.

Die Luft verdankt die Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung zum grossen Theil der Grösse ihrer Masse, die Variationen wenig bemerkbar macht. In gleicher Weise rührt dieselbe auch von der Einwirkung der Pflanzen her, deren grüne Theile unter dem Einflusse der Lichtstrahlen das Kohlensäureanhydrid zersetzen und der Atmosphäre den Sauerstoff zurückgeben. Doch scheint die Menge des hervorgebrachten Kohlensäureanhydrids grösser als die des wiedergegebenen Sauerstoffs zu sein, so dass die Unveränderlichkeit, die man bei der Luft beobachtet, nur scheinbar wäre und ihre Erklärung nur in der kleinen Zahl von Jahren findet, die seit der Zeit verflossen sind, wo man die Zusammensetzung der Luft kennt.

Es ist wahrscheinlich, dass sich vor dem Erscheinen der Thiere auf dem Erdballe, zu Zeiten, wo nur die Vegetation da war, die Zusammensetzung der Luft in umgekehrter Weise modificirte, d. h. dass das Verhältniss des Kohlensäureanhydrids kleiner, das des Sauerstoffs grösser wurde.

Metalle.

Eintheilung.

Die bis jetzt in den Lehrbüchern übliche Art der Eintheilung ist eine durchweg künstliche. Sie wurde durch Thenard eingeführt und beruht einerseits auf dem Verhalten der Metalloxyde gegen die Wärme, andererseits auf der Eigenschaft der Metalle, das Wasser entweder gar nicht, oder schon bei gewöhnlicher, oder erst bei höherer Temperatur zu zersetzen.

Nach diesem Prinzip hat man sie zuerst in zwei Hauptgruppen getheilt. Die erste schliesst alle diejenigen ein, deren Oxyde durch Hitze allein nicht zersetzt werden, während die zweite alle durch Hitze in ihre Elementarbestandtheile zerlegbaren in sich begreift.

Erste Gruppe: Metalle, deren Oxyde durch die Hitze allein nicht zerlegt werden können.

Diese Gruppe lässt sich in folgende fünf Unterabtheilungen bringen:

1) Metalle, die das Wasser in der Kälte zersetzen:

Kalium.	Barium.
Natrium.	Strontium.
Lithium.	Calcium.

Zu dieser Gruppe würde auch noch das Caesium und Rubidium zu rechnen sein.

Die drei ersteren (sowie das Caesium und Rubidium) bezeichnet man mit dem Namen Alkali-Metalle, die drei letzteren heissen Metalle der alkalischen Erden.

2) **Metalle, die das Wasser bei + 100° zersetzen:**

Magnesium.	Erbium.
Cerium.	Terbium.
Lanthan.	Zirconium.
Didym.	Thorium.
Beryllium.	Aluminium.
Yttrium.	

Diese Metalle kennt man im Allgemeinen unter dem Namen: **Metalle der Erden.**

3) **Metalle, die in der Rothglühhitze das Wasser zersetzen und den Wasserstoff unter dem Einflusse verdünnter Säuren in Freiheit setzen:**

Mangan.	Cobalt.
Zink.	Vanadium.
Eisen.	Cadmium.
Nickel.	Chrom.

4) **Metalle, die das Wasser zwar in der Rothglühhitze zersetzen, aber bei Berührung mit Säuren in der Kälte keinen Wasserstoff entwickeln:**

Zinn.	Wolfram.
Antimon.	Pelopium.
Uranium.	Niobium.
Titan.	Tantal.
Molybdaen.	Osmium.

5) **Metalle, die das Wasser weder in der Weissglühhitze zersetzen, noch in der Kälte in Berührung mit Säuren Wasserstoff in Freiheit setzen:**

Kupfer.	Wismuth.
Blei.	

Zweite Gruppe: Metalle, deren Oxyde sich schon durch Hitze allein zerlegen lassen.

Diese Gruppe wurde von Thenard nicht in weitere Unterabtheilungen zerlegt. Regnault theilte sie in zwei solche:

6) **Metalle, die bei keiner Temperatur auf das Wasser zersetzend wirken, den Sauerstoff dagegen bei einer**

bestimmten Temperatur aufnehmen und das Oxyd bilden, welches aber bei einer gesteigerten Temperatur wieder zerlegt wird:

Quecksilber. Rhodium.

7) Metalle, die bei keiner Temperatur direkt den Sauerstoff aufnehmen, das Wasser nicht zersetzen, deren Oxyde durch die Hitze reducirt werden. (Edle Metalle.)

Silber.	Palladium.
Gold.	Ruthenium.
Platin.	Iridium.

Diese Eintheilung, die wir nur ihres historischen Interesses wegen hier anführen, reicht für unser heutiges Bedürfniss nicht mehr aus, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Es giebt in mehreren dieser Classen Körper, die unter die Metalloide gezählt werden müssen; die vierte Classe ist daraus fast ausschliesslich zusammengesetzt, sowie wir das Pelopium zu dem Tantal setzen und das Wolfram, Molybdaen und Osmium als Metalloide betrachten.

2) Körper, die in ihren Eigenschaften offenbar die grössten Analogien zeigen, sind nach dieser Eintheilung in Folge eines untergeordneten Merkmals von einander getrennt und entfernt. Dies sehen wir z. B. bei dem Aluminium und Eisen, die, obwohl sie die grösste Aehnlichkeit mit einander besitzen, in zwei verschiedenen Gruppen stehen.

3) Lässt sich schon von dem willkührlichen Gesichtspunkte aus, auf den sich der Schöpfer dieser Eintheilungsweise gestellt hat, diese selbst bekämpfen.

Körper, z. B. wie Aluminium und Magnesium, die das Wasser bei 100^0 zersetzen sollen, zersetzen es in Wahrheit, nach den Versuchen von Deville und Debray, erst in der Rothglühhitze.

Die rationellste Eintheilungsart ist die, nach welcher die Metalle nach ihrer Atomigkeit gruppirt werden. Lässt man das Ilmenium, Osmium und Pelopium, die aller Wahrscheinlichkeit nach Metalloide sind, bei Seite, ebenso wie das Indium und Thallium, deren Atomigkeit noch nicht genau festgestellt ist, so könnte man folgende Classification annehmen:

Erste Gruppe: Einatomige Metalle.

Silber.	Kalium.
Lithium.	Rubidium.
Natrium.	Caesium.

Zweite Gruppe: Zweiatomige Metalle.

Calcium.	Erbium.
Barium.	Terbium.
Strontium.	Thorium.
Magnesium.	Zink.
Cerium.	Kadmium.
Lanthan.	Kupfer.
Didym.	Quecksilber.
Yttrium.	

Dritte Gruppe: Dreiatomige Metalle.

Gold.	Vanadium.

Vierte Gruppe: Vieratomige Metalle.

Aluminium.	Kobalt.
Beryllium.	Nickel.
Mangan.	Blei.
Eisen.	Platin.
Chrom.	Palladium.

Fünfte Gruppe: Fünfatomige Metalle.

Bis jetzt kennt man kein zu dieser Classe gehöriges Metall.

Sechste Gruppe: Sechsatomige Metalle.

Molybdaen.	Rhodium.
Wolfram.	Ruthenium.
Iridium.	

„Diese Classification ist vielleicht ein wenig kühn, mehrere Metalle sind darin als vieratomig angenommen, ohne dass man neben ihren Verbindungen M_2X_6 auch die der Formel MX_4 jemals erhalten hat; einige sogar treten in ihr auf, ohne dass man Verbindungen von der Formel M_2X_6 kennt. So haben wir in die sechste Classe das Iridium und Ruthenium gesetzt, deren Hexachloride und -Bromide nicht bekannt sind.

„Nimmt man an, dass dies der erste Versuch ist, die scheinbare Atomigkeit eines Körpers von seiner wirklichen Atomigkeit zu unterscheiden, wo die letztere in Folge der schwachen Verwandtschaft hervorzutreten verhindert sein könnte, nimmt man ferner an, dass man, wenn zwei Körper eine verschiedene Atomigkeit zu haben scheinen, sie dennoch als mit gleicher Atomigkeit begabt ansehen kann, wenn sie in ihren Eigenschaften grosse Analogien bieten, so wird man nicht zögern, die vorhergehende Classification anzunehmen.

„Der Stickstoff, wenn er sich mit dem Wasserstoff, dem Chlor und den anderen einatomigen Metalloiden verbindet, bildet nur Verbindungen von der Formel NH_3, während der Phosphor mit dem Chlor die Verbindung PCl_5 eingeht. Nehmen wir nun an, dass die Säuren, die sich mit dem Ammoniumhydrat verbinden und die Gruppe NH_5 vervollständigen, unbekannt wären, so würde man sagen, der Stickstoff ist dreiatomig und der Phosphor fünfatomig.

„Gehen wir aber von der festgestellten Fünfatomigkeit des Phosphors aus, so könnte man den Stickstoff als fünfatomig betrachten und ginge dann nicht von der Wahrheit ab, da wir durch die Ammoniumsalze wissen, dass dieser Körper wirklich fünfatomig ist.

„Angenommen nun, dass wir bei einer grossen Anzahl von Körpern in der Lage sind, in welcher wir uns dem Stickstoff gegenüber befänden, wenn die Ammoniumsalze unbekannt wären, so kann man die Atomigkeit dieser Körper feststellen, indem man sich auf die Beziehungen basirt, die sie zu anderen Körpern von unzweifelhafter Atomigkeit haben.

„Man kann sich ferner auf die Thatsache stützen, dass zwei Atome von beliebiger Atomigkeit, wenn sie sich unter einander verbinden, zwei Einheiten ihrer Attractionskraft verlieren, um zu beweisen, dass ein Körper, der Verbindungen von der Formel M_2X_6 giebt, vieratomig ist, denn es muss M vieratomig sein, damit die Gruppe M_2 sechsatomig sein kann.

„Es ist nun gewiss, dass meine ganze Schlussfolgerung auf Hypothesen beruht, aber wo giebt es die nicht in der Wissenschaft? Ist nicht die atomistische Theorie selbst eine Hypothese?

„Die vorliegende Hypothese trägt allen Erscheinungen vollständig Rechnung; sie gestattet endlich, durch Verwerfung der alten Classification der Metalle und Annahme einer neuen aus dem alten Geleise zu kommen, und das allein ist schon ein Gesichtspunkt, der dieselbe einer näheren Betrachtung würdig erscheinen lässt.“

Mit diesen Worten rechtfertigt Naquet in seiner ersten Ausgabe die von ihm adoptirte Classification der Metalle und fügt in der zweiten Auflage noch Folgendes hinzu:

„Seit der ersten Auflage hat der Versuch die von uns aufgestellten Hypothesen gerechtfertigt. Es ist Niklès gelungen, den weniger beständigen metallischen Chloriden durch Verbindung mit Aethern grössere Beständigkeit zu verleihen und die Existenz des Manganchlorids von der Formel $MnCl_4$ darzuthun. Dieser Versuch setzt die Vieratomigkeit des Mangans ausser Zweifel und berechtigt die Analogie zu dem Schlusse, dass auch die übrigen zu dieser Gruppe gehörigen Metalle vieratomig sind, gerade wie das Mangan.“

Allgemeine Eigenschaften der Metalle.

Alle Metalle sind undurchsichtig; doch hat diese Undurchsichtigkeit ihre Grenzen, da das Metall, wenn es sehr fein ausgeschlagen wird, durchleuchtend wird. So lassen z. B. die Goldblättchen, deren sich die Vergolder bedienen, ein grünes Licht durch. Die Farbe der Metalle im durchscheinenden Lichte muss der im reflectirten Lichte complementär sein; dies liesse für das Gold im reflectirten Lichte eine rothe Farbe annehmen, da diese dem grünen Lichte complementär ist; das scheint den Beobachtungen zu widersprechen, und dennoch bemerkt man, dass, wenn man einen Lichtstrahl vor seinem Eintritte in's Auge acht- oder zehnmal von einer Goldoberfläche reflectiren lässt, das Metall eine rothe Farbe annimmt, die, obwohl sie seine wahre Farbe ist, durch eine einzige Reflection nicht sichtbar gemacht werden konnte. Die Farbe eines Körpers, im reflectirten Lichte gesehen, hängt, wie bekannt, davon ab, dass der Körper Lichtstrahlen absorbirt, die mit den in's Auge tretenden zusammen das weisse Licht hervorbringen, also zur beobachteten Farbe complementär sind. Geht die Absorption dieser Strahlen leicht von Statten, so reicht eine einzige Reflection hin, um dem Körper die Färbung zu

geben, die er annehmen muss; ist jedoch diese Absorption schwierig, so nimmt der Körper seine eigentliche Farbe erst an, wenn derselbe Strahl mehrere Male reflectirt worden ist. Dies ist der Fall beim Golde und bei mehreren anderen Metallen, wie beim Kupfer, das scharlachroth ist, bei dem Silber, welches gelb ist, bei dem Zink, welches indigoblau ist, bei dem Eisen, welches violet ist. Alle diese Beobachtungen stimmen auf den ersten Anblick nicht mit den täglich gemachten überein.

Fast alle Metalle können krystallisiren und zwar krystallisiren sie gewöhnlich im regulären System; doch ist die Neigung, eine krystallinische Struktur anzunehmen, nicht bei allen gleich gross, sie nimmt zugleich mit ihrer Zähigkeit, d. h. dem Widerstande, den sie der Zugkraft bieten, ab.

Unter den Metallen giebt es viele, die man zu ganz dünnen Blättchen ausbreiten kann, wenn man sie entweder zwischen Cylindern, die sich im entgegengesetzten Sinne drehen, durchgehen lässt, oder wenn man sie mit einem Hammer mit plattem Kopfe heftig schlägt; solche Metalle bezeichnet man als hämmerbare; andere zerbrechen jedesmal beim Versuche, sie auszuschlagen; derartige Metalle nennt man spröde. Nur die ersteren Metalle können in isolirtem Zustande verarbeitet werden.

Die hämmerbaren Metalle können zu Barren geformt und zu Draht gezogen werden. Die hierbei angewandte Drahtziehmaschine, der sog. Drahtzug, besteht aus einer Stahlplatte, die von einer Reihe kleiner und kleiner werdender Löcher durchbohrt ist.

Hat man das Metall im Rohen gerundet, so macht man es an einem seiner Enden mit dem Hammer oder der Feile dünn und setzt diesen geschmälerten Theil in das grösste Loch der Maschine; darauf packt man es auf der anderen Seite mit einer Zange und zieht so lange, bis alles Metall hindurchgegangen ist. Wiederholt man diese Operation nach und nach, indem man das Metall durch alle Löcher der Maschine nach einander durchzieht, so erhält man Drähte von grosser Dünne. Für gewisse Metalle kann man selbst diese Grenze überschreiten. Schliesst man einen sehr feinen Platindraht in einen Silbercylinder ein und zieht letzteren auf der Maschine, so erhält man einen Draht, dessen Durchmesser dem des ursprünglichen Platindrahts gleich ist. Die Hülle dieses Drahts ist Silber, der in der Mitte eine Axe von Platin hat. Kocht man den so erhaltenen Draht in Salpetersäure, so löst sich das Silber auf und es bleibt ein Platindraht on kaum me rklichem Durchmesser zurück.

Um auf dem Drahtzuge gezogen zu werden, müssen die Metalle einen gewissen Grad von Zähigkeit haben, um der Zugkraft zu widerstehen, ohne zu brechen. Hieraus erhellt, dass alle Metalle, die in dünne Blättchen ausgeschlagen werden können, nicht in zu feinen Draht gezogen werden können. Um diese beiden Eigenschaften von einander zu unterscheiden, hat man der ersten den Namen **Hämmerbarkeit**, der zweiten den Namen **Ductilität** gegeben; dieser Unterschied wird in der folgenden Tabelle sichtbar gemacht, wo eine gewisse Anzahl von Körpern der Reihe nach, nach ihrer grössten Hämmerbarkeit und nach ihrer grössten Ductilität zusammengestellt sind:

Reihe der grössten Hämmerbarkeit.		Reihe der grössten Ductilität.	
1) Gold.	6) Blei.	1) Gold.	6) Kupfer.
2) Silber.	7) Zink.	2) Silber.	7) Zink.
3) Kupfer.	8) Eisen.	3) Platin.	8) Zinn.
4) Zinn.	9) Nickel.	4) Eisen.	9) Blei.
5) Platin.		5) Nickel.	

Gewöhnlich werden die Metalle, wenn man sie in Platten ausschlägt oder in Draht auszieht, in einem gewissen Momente spröde; man nennt sie dann federhart. Diese Härtung ist stets von einem Freiwerden von Wärme begleitet; erhitzt man die gehärteten Metalle und giebt ihnen hierdurch die Wärme zurück, die sie verloren haben, so erhalten sie ihre ursprüngliche Biegsamkeit wieder; diese letztere Operation nennt man das Anlassen (Ausglühen).

Alle Metalle sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter; doch herrschen in Beziehung darauf unter ihnen selbst grosse Verschiedenheiten.

Alle Metalle sind schmelzbar, wenn man die Temperatur hinreichend erhöht; doch konnten bis in die letzten Jahre nur wenige in Dampfform gebracht und destillirt werden, bis dieses Deville fast ausnahmslos mit dem Knallgasgebläse gelang.

Das specifische Gewicht der Metalle ist mit Ausnahme dessen der Alkalimetalle grösser als das des Wassers.

Legirungen. Legirt man zwei Metalle, so sind die Eigenschaften der Legirung nicht aus denen der beiden Metalle zusammengesetzt, sie sind deutlich ausgesprochene neue. So kann z. B. eine Legirung härter sein als jedes der Metalle, aus denen sie besteht; ebenso kann ihr specifisches Gewicht das der mittleren Dichtigkeit der beiden

Elemente entsprechende übertreffen. Diese Art des Verhaltens beweist, dass die Legirungen wohlcharakterisirte chemische Verbindungen sind, obwohl es oft schwer ist, solche Verbindungen im Zustande der Reinheit zu erhalten und deren Formeln festzustellen.

Ein grosser Theil der in der Industrie unter dem Namen Legirungen angewandten Verbindungen enthalten Zinn, Antimon und Wismuth und müssten daher, da dieses Metalloide sind, aufhören, den Namen Legirungen zu tragen. Da aber ein Namen von geringer Wichtigkeit ist und da man ohne Gefahr für die Theorie manche Verbindungen, die Metalloide enthalten, mit demselben Namen bezeichnen kann, als enthielten sie nur Metalle, so werden wir fortfahren, diesen Körpern den Namen Legirungen zu geben, um nicht von der gebräuchlichen Nomenclatur abzuweichen.

Erste Gruppe: Einatomige Metalle.

Kalium $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 39. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 78

Das Kalium wurde zuerst von Davy durch Elektrolyse einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumhydrat erhalten; er bereitete zuerst das Amalgam, indem er den negativen Pol einer sehr starken elektrischen Säule in Quecksilber tauchte, über welches die zu elektrolysirende Flüssigkeit gegossen wurde, und trennte die beiden Metalle durch Anwendung der Hitze, wobei sich das Quecksilber verflüchtigte, während das Kalium zurückblieb. Später erhielten es Gay-Lussac und Thenard durch Einwirkung von bis zur Rothglühhitze gebrachtem Eisen auf geschmolzenes Kaliumhydrat. Gegenwärtig endlich bereitet man dieses Metall durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle, welches man durch Glühen des Weinsteines erhält. Die Operation geschieht in einem eisernen Gefäss, das Kalium destillirt und wird in einem mit Steinöl angefüllten Apparat verdichtet.

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}(CO)''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kohle.}}{2C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3CO} + \underset{\text{Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}}$$

Um das Kalium zu reinigen, schmilzt man es unter Steinöl, filtrirt es durch ein in dieses Oel eingetauchtes Tuch und unterwirft es schliesslich einer nochmaligen Destillation.

Das Kalium besitzt eine weisse Farbe, verändert sich rasch an der Luft, ist sehr weich, schmilzt bei 62.5^0 (Bunsen) und besitzt ein specifisches Gewicht von 0.86.

Von allen bekannten Körpern ist das Kalium, vielleicht mit Ausnahme des Cäsiums und Rubidiums, derjenige, der zum Sauerstoff die grösste Verwandtschaft zeigt; es absorbirt den Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, natürlich noch leichter bei erhöhter. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und macht bei diesem Prozess hinreichend Wärme frei, um den zugleich entbundenen Wasserstoff zu entzünden. Die Flamme nimmt dabei durch die darin befindlichen glühenden Kaliumtheilchen eine violete Färbung an. Wirft man ein Kaliumkügelchen auf Wasser, so tritt diese Verbrennungserscheinung augenblicklich ein und das entzündete Metall beginnt auf der Oberfläche der Flüssigkeit umherzugleiten. Wenn die Verbrennung zu Ende ist, fliegt gewöhnlich ein kleines, sehr heisses Kalikügelchen durch den Wasserdampf empor, fällt in das kalte Wasser zurück und schleudert seine beim Zerplatzen entstehenden Fragmente durch den bei diesem Vorgang entstehenden Dampf nach allen Seiten hin. Die grosse Oxydationsfähigkeit des Kaliums nöthigt die Chemiker, dieses Metall unter einer vollständig sauerstofffreien Flüssigkeit, dem Steinöl, aufzubewahren.

Verbindungen des Kaliums mit den einatomigen Metalloiden.

Das einatomige Kalium kann sich mit den Metalloiden von gleicher Atomigkeit nur zu einer einzigen Reihe von Verbindungen vereinigen, deren allgemeine Formel dann KR ist. Beispiele derartiger Verbindungen sind: das Kaliumchlorid KCl, das Bromid KBr, das Jodid KJ, das Fluorid KFl.

Kaliumchlorid KCl. Man gewinnt es als Nebenprodukt bei mehreren industriellen Processen, eine grosse Menge gewinnt man aus dem Kelp, welches bis zu 30% enthält. Die Hauptquelle für das Kaliumchlorid aber bildet das Stassfurter Abraumsalz.

Das Kaliumchlorid krystallisirt in regulären Würfeln; sein spec. Gewicht ist 1.84. Es schmeckt salzig bitter; 100 Theile Wasser lösen 29.2 Theile bei 2^0 und 59.3 bei 100^0 auf. 50 Gramme des feingepulverten Salzes kühlen, wenn sie rasch in 200 Gr. Wasser eingetragen werden, die Temperatur desselben bis auf — 11.4^0 ab.

Kaliumjodid KJ. Diese Verbindung lässt sich auf verschiedene Weise darstellen: am einfachsten, indem man so lange Jod in einer concentrirten Lösung von Aetzkali löst, bis diese schwach gelb gefärbt bleibt. Es bildet sich Kaliumjodid, das in Lösung bleibt und Kaliumjodat, welches sich ausscheidet. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}JO_2\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kaliumhydrat. Jod. Kaliumjodid. Kaliumjodat. Wasser.

Dampft man die ganze Masse mit dem ausgeschiedenen Kaliumjodat zur Trockne und glüht den Rückstand bei schwacher Rothglühhitze, so verwandelt sich das Jodat unter Sauerstoffabgabe in Jodid:

$$2\left(\left.\begin{matrix}JO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Kaliumjodat. Sauerstoff. Kaliumjodid.

Der Glührückstand wird nachher in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

Auch durch Fällen einer Lösung von Eisenjodid, das man sich durch Zusammenreiben von Jod mit feinem Eisenpulver unter Wasser darstellt, mit einer Lösung von Kaliumcarbonat lässt sich das Kaliumjodid erhalten:

$$FeJ_2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}CO''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Eisenjodid. Kaliumcarbonat. Ferrocarbonat. Kaliumjodid.

Das Kaliumjodid krystallisirt in farblosen, wasserfreien Würfeln; sein Geschmack ist stechend und unangenehm; es ist schmelzbar, zerfliesslich, löslich in Alkohol und ausserordentlich leicht löslich in Wasser; bei seiner Lösung vermag es die Temperatur des Wassers bis auf — 24^0 zu erniedrigen.

Das Kaliumjodid ist häufig mit Kalium- oder Natriumchlorid verfälscht. Eine solche Verfälschung lässt sich nachweisen, indem man zu einer Lösung des Salzes so lange eine Lösung von Palladiumnitrat hinzusetzt, als letztere noch einen Niederschlag erzeugt. Giebt die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung mit Silbernitrat noch einen Niederschlag, so kann man sicher sein, dass das untersuchte Salz ein Chlorid enthalten hat.

Das Kaliumjodid wird häufig in der Medicin angewandt.

Kaliumbromid KBr. Dasselbe wird ganz in derselben Weise wie das Jodid dargestellt, dem es in jeder Beziehung gleicht.

Verbindungen des Kaliums mit den mehratomigen Metalloiden.

Die mehratomigen Metalloide verbinden sich mit dem Kalium in verschiedenen Verhältnissen. Man kennt die drei Oxyde K_2O, K_2O_2, K_2O_4 *) und die Sulfide K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5.

Die beiden letzten der drei Oxyde sind sehr unbeständige Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser unter gleichzeitiger Sauerstoffentwickelung Kaliumhydrat liefern.

$$\underset{\text{Kaliumtetroxyd.}}{2K_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} = \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)}$$

Kaliumprotoxyd K_2O. Dasselbe lässt sich am einfachsten bereiten, indem man möglichst trocknes Kaliumhydrat in einem Silbertiegel mit Kalium zusammenschmilzt.

$$\underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kaliumprotoxyd.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Man erhält es ferner, indem man zuerst durch Erhitzen von Kalium in einem Strom von Sauerstoff das Tetroxyd darstellt und dieses dann ebenfalls im Silbertiegel mit der nöthigen Menge Kalium zusammenschmilzt.

1) $$\underset{\text{Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kaliumtetroxyd.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_4}$$

2) $$\underset{\text{Kaliumtetroxyd.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Kalium.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kaliumprotoxyd.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Das Kaliumoxyd ist ein kräftiges basisches Anhydrid, es setzt sich mit Wasser und Säuren in der Weise um, dass es im ersteren Falle ein Hydrat, im zweiten ein Kaliumsalz liefert.

1) $$\underset{\text{Kaliumprotoxyd.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

*) H. Vernon Harcourt, Quart. Journ. of the Chem. Soc., t. XV. p. 276. Oct. 1861.

2) $$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Kalium-protoxyd. Essigsäure. Kaliumacetat. Wasser.

Das Kaliumprotoxyd findet keinerlei Anwendung und hat eben nur Interesse, insofern es das Anhydrid einer kräftigen Base ist.

Kaliumhydrat KHO, bekannter unter dem Namen: kaustisches Kali oder Aetzkali, ist eine der stärksten Basen. Es ist eine weisse Substanz von strahlig-krystallinischem Bruch, brennendem Geschmack, die sich bei der Berührung fettig anfühlt.

Das Kaliumhydrat verliert sein Wasser nur höchst schwierig, wenn man es sehr lange und bei einer sehr hohen Temperatur geschmolzen erhält; und selbst dann verflüchtigt sich der grösste Theil unverändert. Das zurückbleibende Kaliumprotoxyd absorbirt augenblicklich den Sauerstoff der Luft und verwandelt sich in das Tetroxyd.

Das Kaliumhydrat ist ausserordentlich löslich in Wasser. Seine Lösung ist von einer starken Wärmeentwicklung begleitet.

Das Kaliumhydrat bildet sich, wenn man Wasser durch Kalium zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Kalium. Wasser. Kaliumhydrat. Wasserstoff.

Diese Methode lässt sich aber natürlich nicht im Grossen anwenden. Für die Zwecke der Industrie bereitet man das Kaliumhydrat durch Zersetzen von Kaliumcarbonat mittelst Calciumhydrat.

$$\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Calcium-hydrat. Kalium-carbonat. Calcium-carbonat. Kalium-hydrat.

Zu dem Zwecke trägt man Kalkmilch in eine kochende, verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat ein. Sobald man die zur doppelten Zersetzung erforderliche Menge Kalkmilch zugeführt hat (was man leicht daran erkennt, dass eine filtrirte Probe der Lösung auf Zusatz einer Säure nicht mehr aufbraust), lässt man absetzen; das gebildete Calciumcarbonat setzt sich rasch am Boden des Gefässes ab und man hat nur noch die klare Lösung abzuheben und zu verdampfen, was in einem silbernen Gefässe geschehen muss. Sobald alles Wasser verdampft ist, bringt man die Masse in Fluss und giesst sie zu Platten aus.

Das im Grossen bereitete Aetzkali enthält, weil man zu seiner Darstellung gewöhnlich rohes Kaliumcarbonat und gewöhnlichen Kalk anwendet, grosse Mengen von Unreinigkeiten. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol und dampt die Lösung hernach rasch ab. Die Verunreinigungen bleiben in dem im Alkohol enthaltenen Wasser zurück und bilden eine Schicht, welche sich mit dem mit Aetzkali gesättigten Alkohol nicht mischt und desshalb leicht davon getrennt werden kann.

Mit Hülfe des Aetzkali's lassen sich eine grosse Reihe von Sauerstoffsalzen darstellen. Wir wollen hier die Carbonate, das Nitrat, Chlorat und Hypochlorit und die Sulfate des Kaliums etwas näher betrachten.

Kaliumcarbonat $\left.\begin{matrix} CO'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Dasselbe wird gewonnen, indem man die Asche der Pflanzen der Binnenländer auslaugt. Dies geschieht gegenwärtig noch im grossartigsten Massstabe hauptsächlich in den waldreichen Gegenden von Ungarn und Illinois, sowie in Canada; das so gewonnene Salz heisst Pottasche. Aus dem Kaliumsulfat bereitet man es in ganz derselben Weise, wie dies beim Natriumcarbonat geschieht.

Um sich chemisch reines Kaliumcarbonat zu bereiten, glüht man saures Kaliumtartrat, ein Salz, welches sich durch Krystallisation leicht rein darstellen lässt. Dieses organische Salz zersetzt sich in der Hitze und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, welcher aus Kohle und reinem Kaliumcarbonat besteht, derselbe, den man auch zur Bereitung des metallischen Kaliums anwendet. Aus diesem Rückstand lässt sich das Kaliumcarbonat leicht auslaugen; man trennt die Kohle durch Filtration und verdampft die Lösung zur Trockne. In gleicher Weise kann man auch das saure Kaliumoxalat anwenden, der hierbei bleibende Rückstand ist reines Kaliumcarbonat ohne Kohle.

Das Kaliumcarbonat ist ein weisses, zerfliessliches und sehr leicht lösliches Salz. Es reagirt auf Pflanzenfarben immer alkalisch. Alle Säuren zersetzen es unter Aufbrausen; es entwickelt sich Kohlensäureanhydrid, während das der Säure entsprechende Kaliumsalz gebildet wird.

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

Wie oben bemerkt, findet eine doppelte Zersetzung statt, wenn man verdünnte Lösungen von Kaliumcarbonat mit Kalkmilch kocht, man erhält Kaliumhydrat und Calciumcarbonat. Sind dagegen die

Lösungen concentrirt, so tritt keine solche Umsetzung ein, ja es kann sogar eine umgekehrte Reaction stattfinden. Wenn man nämlich Calciumcarbonat mit einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumhydrat kocht, bildet sich Calciumhydrat und Kaliumcarbonat.

$$\underset{\text{Calcium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Calcium-hydrat.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kalium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Wasserdampf von sehr hoher Temperatur verwandelt das Kaliumcarbonat theilweise in Hydrat.

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2}$$

Kaliumbicarbonat $\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Dieses Salz setzt sich in Krystallen ab, wenn man Kohlensäureanhydrid durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat leitet.

$$\underset{\text{Kalium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} = \underset{\text{Kalium-bicarbonat}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\KH\end{matrix}\right\}O_2\right)}.$$

Es krystallisirt in monoklinoedrischen Prismen; 100 Theile Wasser lösen 23.23 Theile dieses Salzes bei 10^0 und 26.91 bei 20^0 auf.

Beim Kochen einer Lösung spaltet es sich wieder in Wasser, Kohlensäureanhydrid und neutrales Salz.

$$\underset{\text{Kaliumbicarbonat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\KH\end{matrix}\right\}O_2\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Kalium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Die Lösung des reinen Salzes fällt Magnesiumsalze nicht. Das Kaliumbicarbonat wird in der Medicin angewandt.

Kaliumnitrat $\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O$, oder Kalisalpeter, ist eine höchst wichtige Verbindung; es dient zur Schiesspulverbereitung und findet ausserdem noch häufig in der Industrie und Medicin Anwendung. Auch in den chemischen Laboratorien bedient man sich dieses Salzes häufig.

Es kommt natürlich zuweilen auf der Oberfläche der Erde vor; in Peru findet sich ein natürliches Gemenge von Sand und Kalium-

nitrat, welches man dort Calicli nennt. Aus diesem Gemische erhält man das Salz durch einfaches Auslaugen.

In den gemässigten Zonen bildet es sich weniger, dagegen enthält der Boden häufig die Nitrate von Calcium oder Magnesium. Man braucht dann die Substanzen, welche diese Nitrate enthalten, nur auszulaugen und diese Laugen mittelst Kaliumcarbonat zu fällen, um Kaliumnitrat zu bereiten, welches beim Verdampfen der Lauge auskrystallisirt.

$$\underset{\text{Calciumnitrat.}}{Ca''\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases}} + \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{2KONO_2}$$

Gegenwärtig bereitet man den Kalisalpeter vorzugsweise durch Zersetzen des in Peru und Chili in grossen Massen natürlich vorkommenden Natriumnitrats (Chilisalpeter) mittelst Kaliumchlorid.

Zu dem Zweck erhitzt man in grossen Kesseln Lösungen von aequivalenten Mengen der beiden Salze; während des Kochens findet eine Umsetzung statt, es bildet sich Natriumchlorid und Kaliumnitrat. Da das Natriumchlorid in der Wärme etwas weniger löslich ist als in der Kälte, so setzt es sich zum grössten Theil schon während des Kochens ab und wird ausgekrückt; das Kaliumnitrat dagegen, welches in der Wärme viel löslicher ist als in der Kälte, bleibt in der Lauge. Lässt man erkalten, sobald sich kein Kochsalz mehr ausscheidet, so krystallisirt das Kaliumnitrat. Um die so abgeschiedenen Krystalle zu reinigen, löst man sie wiederholt in kochendem Wasser und lässt die gesättigte Lösung unter beständiger Bewegung erkalten, wobei sich das Salz als feines Krystallpulver (Salpetermehl) abscheidet.

Der Kalisalpeter braucht 75 Theile Wasser von 0° und 0.4 Theile von 100° zur Lösung. Die gesättigte Lösung besitzt einen Siedepunkt von 116°; in einer solchen Lösung verhält sich das Wasser zur Salzmenge wie 1 : 3.15.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallisationswasser in säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems, ist unlöslich in Alkohol, schmilzt bei 350°; es schmeckt zuerst kühlend, dann salzig-bitter. Der Kalisalpeter giebt in der Hitze einen Theil seines Sauerstoffs leicht an verbrennbare Körper ab; auf glühende Kohlen geworfen verpufft er; mit Kohlen und Schwefel gemischt bildet er sehr leicht verbrennbare Gemische, und da die Verbrennungsprodukte der Kohle wie die des Schwefels gasförmig sind, so besitzen dieselben, wenn man sie in einem geschlossenen Raume entzündet, eine sehr bedeutende

Projectionskraft. Das Schiesspulver besteht aus solchen Gemischen. Von dieser Eigenschaft des Salpeters wird auch häufig in den Laboratorien Nutzen gezogen.

Der Salpeter ist ein harntreibendes Mittel.

Kaliumchlorat $\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O$. Um dieses Salz zu bereiten, sättigt man eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat mit Chlor; 3 Mol. Chlor wirken auf 6 Mol. Kaliumhydrat unter Bildung von 3 Mol. Wasser, 5 Mol. Kaliumchlorid und 1 Mol. Kaliumchlorat.

$$\underset{\text{Chlor.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{5\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kaliumchlorat.}}{\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O}$$

Da das Kaliumchlorat weit schwerer löslich ist als das Kaliumchlorid, so scheidet es sich beim Verdampfen der Lösung zuerst krystallinisch aus, und kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Bei der Bereitung des Salzes im Grossen wird der Process gewöhnlich in der Weise abgeändert, dass man Kalkmilch mit Chlor sättigt, zu dieser Lösung Kaliumchlorid setzt und das Gemisch längere Zeit im Kochen erhält, worauf beim Erkalten das Kaliumchlorat krystallinisch anschiesst. Bei dieser Reaction bildet sich zuerst Calciumhypochlorit: $CaOCl_2$, das in der Hitze in Calciumchlorid und Calciumchlorat zerfällt, welch' letzteres sich dann weiter mit dem Kaliumchlorid umsetzt.

$$1)\quad \underset{\text{Calciumhypochlorit.}}{6\left(Ca''\left(\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\right)\right)} = \underset{\text{Calciumchlorid.}}{5\left(Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right)\right.} + \underset{\text{Calciumchlorat.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}O,ClO_2\\O,ClO_2\end{matrix}\right.}$$

$$2)\quad \underset{\text{Calciumchlorat.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}O,ClO_2\\O,ClO_2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Calciumchlorid.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumchlorat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Das gebildete Kaliumchlorat scheidet sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch aus.

Das Kaliumchlorid krystallisirt in wasserfreien, dünnen Blättchen des monoklinoedrischen Systems, ist unlöslich in Alkohol; 100 Theile Wasser lösen 6.03 Theile bei 15.37° und 60.24 bei 100°.

Bei 400° schmilzt es; in höherer Temperatur beginnt es Sauerstoff zu entwickeln, indem sich gleichzeitig Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid bildet.

$$2\left(\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}ClO_3\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Kaliumchlorat. Kalium-perchlorat. Kalium-chlorid Sauerstoff.

Noch höher erhitzt, zersetzt sich auch das Perchlorat, es entwickelt sich aller Sauerstoff und es bleibt nur Kaliumchlorid zurück.

$$\left.\begin{matrix}ClO_3\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)$$

Kalium-perchlorat. Kalium-chlorid. Sauerstoff.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Kaliumchlorat seinen Sauerstoff abzugeben vermag, macht es zu einem ausgezeichneten Oxydationsmittel; es schmilzt auch auf glühenden Kohlen und bildet mit verbrennbaren Substanzen explodirende Gemische. Mengt man feingepulverten Schwefel mit ebenfalls feingepulvertem Kaliumchlorat, so erhält man ein Gemenge, welches schon beim Schlag eines Hammers detonirt.

Ein Gemisch von Kaliumchlorat, Schwefel und Zucker oder Lycopodiumpulver (einer sehr feinen und leicht entzündlichen organischen Substanz) entzündet sich auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure.

Kaliumhypochlorit KClO. Leitet man einen Strom Chlor statt durch eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat durch eine verdünnte, so reagiren nicht 3 Mol. Chlor auf 6 Mol. Kaliumhydrat, sondern 1 Mol. Chlor auf 2 Mol. Kaliumhydrat, und dabei bildet sich ein Gemisch von Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit.

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlor. Kaliumhydrat. Kalium-chlorid. Kalium-hypochlorit. Wasser.

Diese beiden Verbindungen können aber nicht von einander getrennt werden. Die diese beiden Salze enthaltende Lösung findet in der Technik unter dem Namen „Eau de Javelle“ (Javelle's Lauge) Anwendung. Auf Zusatz von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäureanhydrid, entwickelt diese Lösung alles in ihr enthaltene Chlor, wesshalb sie häufig als Mittel zum Entfärben oder Desinficiren angewandt wird.

$$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Kalium-chlorid. Kalium-hypochlorit. Schwefelsäure.

Javelle's Lauge.

$$= \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Kaliumsulfat. Wasser. Chlor.

Neutrales Kaliumsulfat $\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$. Dieses Salz kann man aus dem Meerwasser darstellen. Da man jedoch gewöhnlich die Salinen nicht zum Zwecke seiner Darstellung ausbeutet, so muss man es sich künstlich durch Behandeln von Kaliumcarbonat mit Schwefelsäure bereiten.

Das Kaliumsulfat krystallisirt in wasserfreien, rhombischen, in Pyramiden endigenden Prismen. Die Krystalle schmelzen in sehr hoher Temperatur, ohne sich zu zersetzen; 100 Theile Wasser lösen 10.5 Theile bei 12.7° und 26.3 bei 101°,5; es ist vollständig unlöslich in Alkohol.

Kaliumbisulfat $SO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$. Dasselbe kann man bereiten durch Erhitzen des vorhergehenden Salzes mit der Hälfte seines Gewichtes gewöhnlicher Schwefelsäure, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen; eine Auflösung des Rückstandes liefert beim langsamen Verdampfen farblose monoklinoedrische Krystalle des Kaliumbisulfates $SO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$.

$$SO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 2\left(SO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Kaliumsulfat. Schwefelsäure. Kaliumbisulfat.

Das Kaliumbisulfat beginnt erst bei 600° sich zu zersetzen; es dient in der Analyse zur Zersetzung (Aufschliessung) einiger Mineralien, die der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen, welche einen weit niedrigeren Siedepunkt (325°) besitzt.

Bei der Zersetzung des Kaliumbisulfats in der Hitze sind zwei Stadien zu beobachten, zuerst verliert das Salz Wasser unter Bildung eines eigenthümlichen Doppelsalzes und erst bei erhöhter Hitze zerlegt sich dieses weiter in Schwefelsäureanhydrid und gewöhnliches Kaliumsulfat.

1) $$2\left(SO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\ \\SO_2''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OK\\O\\OK\end{matrix}$$

Kaliumbisulfat. Wasser. Dikaliumsulfat.

2) $\left.\begin{matrix} SO_2'' \left\{ \begin{matrix} OK \\ O \end{matrix} \right. \\ SO_2'' \left\{ OK \right. \end{matrix}\right\} = SO_2'' \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right. + SO_2'',O$

Dikaliumsulfat. — Neutrales Kaliumsulfat. — Schwefelsäure-anhydrid.

Kaliummonosulfid K_2S. Dasselbe stellt man dar, indem man eine Lösung von Kaliumhydrat in zwei Hälften theilt, die eine mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die andere Hälfte zugiesst; es bildet sich zuerst Kaliumhydrosulfid, welches sich mit dem Hydrate desselben Metalls in Wasser und Kaliumsulfid umsetzt.

1) $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$

Kalium-hydrat. — Schwefel-wasserstoff. — Kaliumhydro-sulfid. — Wasser.

2) $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$

Kalium-hydrat. — Kalium-hydrosulfid. — Kalium-sulfid. — Wasser.

Das Kaliummonosulfid steht zum Kaliumhydrosulfid in demselben Verhältniss, wie das Kaliumoxyd zum Kaliumhydrat (Kaliumhydroxyd).

$\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} O$ Kaliumoxyd. — $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O$ Kaliumhydrat.

$\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S$ Kaliumsulfid. — $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S$ Kaliumhydrosulfid.

Da das Kaliumhydrosulfid eine starke Base ist, kann man das Kaliummonosulfid als basisches Anhydrosulfid ansehen.

Charakteristische Eigenschaften der Kaliumsalze:

1) Die Kaliumsalze werden durch Alkalicarbonate nicht gefällt.

2) Sie bilden, mit Weinsäure versetzt, ein in kaltem Wasser wenig lösliches Bitartrat, das beim Umrühren der Flüssigkeit niederfällt.

3) Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure fällen die Kaliumsalze. Der durch Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugte Niederschlag ist gelatinös; er nimmt beim Trocknen an der Luft eine schön weisse Farbe an.

4) Mit Platinchlorid versetzt, entsteht in den Kaliumsalzen ein aus dem Doppelchlorid des Kaliums und Platins bestehender gelber

Niederschlag; ist die Lösung zu verdünnt, so muss dieselbe, um den Niederschlag hervorzurufen, mit einigen Tropfen Alkohol versetzt werden. Das Doppelchlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Kaliumchlorid und schwammiges, metallisches Platin.

Natrium $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 23. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 46.

Die Aehnlichkeit zwischen Kalium und Natrium ist so gross, dass mit der Beschreibung des einen fast auch die des andern gegeben ist. Ihre Verwandtschaftskräfte sind, abgesehen davon, dass die des Natriums ein wenig schwächer sind, von derselben Art. Gleich dem Kalium zersetzt das Natrium das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Da jedoch die Temperaturerhöhung eine geringere ist, so kommt der entstandene Wasserstoff nur dann zur Entzündung, wenn man das Wasser dickflüssig macht, damit das Metall, dem man auf diese Weise die Möglichkeit der Bewegung auf der Oberfläche genommen hat, sich nicht so schnell abkühle.

Auch die physikalischen Eigenschaften des Natriums kommen denen des Kaliums sehr nahe; das Natrium schmilzt bei 95.6^0 (Bunsen), hat ein specifisches Gewicht von 0.972 und ist in gewöhnlicher Temperatur weich.

Die Darstellung des Natriums ist genau dieselbe, wie die des Kaliums. Das Gemenge von Natriumcarbonat und Kohle braucht nur in diesem Falle weniger innig zu sein und man kann es daher direkt erhalten, indem man diese beiden Körper, vorher pulverisirt, gut mit einander mengt.

Das Natrium verbindet sich auch mit den zweiatomigen Metalloiden. Mit dem Schwefel giebt es dieselben Verbindungen, wie das Kalium. Mit dem Sauerstoff giebt es gerade wie das letztere Metall ein Protoxyd Na_2O und ein Bioxyd Na_2O_2. Die Darstellung des Tetroxyds Na_2O_4, welches dem Kaliumtetroxyd entsprechen würde, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Dem Natriumprotoxyd entsprechen gerade wie dem Kaliumprotoxyd ein basisches Hydrat und zahlreiche Salze. Aus der Zahl der Natriumverbindungen sollen hier nur folgende näher betrachtet werden: das Chlorid, das Hydrat, das neutrale und saure Sulfat, das

neutrale Carbonat, das Bicarbonat, das Sesquicarbonat, das Nitrat, das Borat und das Hypochlorit.

Natriumchlorid NaCl. Auf künstlichem Wege kann man dieses darstellen, indem man Natriumhydrat oder Carbonat mit Salzsäure versetzt, oder indem man direkt Chlor oder Chlorwasserstoffsäure auf Natrium einwirken lässt. Da aber das Natriumchlorid in der Natur in grosser Menge vorhanden ist, so schlägt man die eben erwähnten Methoden zu seiner Darstellung nicht ein, sondern gewinnt das natürlich vorkommende. Das Natriumchlorid ist der Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Natriumverbindungen.

Das Natriumchlorid krystallisirt in Würfeln, die sich zu kleinen, im Innern hohlen Pyramiden gruppiren. Seine Krystalle enthalten kein Krystallisationswasser, sie decrepitiren in der Hitze, schmelzen und können bei hinreichend hoher Temperatur sogar verflüchtigt werden.

Das specifische Gewicht des Natriumchlorids ist 2.13, es hat einen salzigen Geschmack. Ein Theil Natriumchlorid löst sich bei 13° in 2.79 Theilen Wasser, bei 100° in 2.45; seine Löslichkeit ist also in der Hitze kaum grösser als in der Kälte. Bei — 12° setzt eine concentrirte Lösung von Natriumchlorid prismatische Krystalle ab, die zwei Moleküle Wasser enthalten, deren Formel also NaCl+2aq ist.

Das Natriumchlorid ist nicht zerfliesslich. Es ist im täglichen Leben unter dem Namen Kochsalz bekannt und für den Organismus unschätzbar, ebenso wie es für die Zwecke der Industrie von der ausgebreitetsten Anwendung ist.

Darstellung des Natriumchlorids. Das Natriumchlorid findet sich im Meerwasser und in vielen Salzquellen; es bildet ausserdem noch in der Erde bedeutende Ablagerungen; im letzteren Falle heisst es Steinsalz.

Die am meisten ausgebeuteten Steinsalzbergwerke sind das von Wieliczka in Polen, Berchtesgaden in Bayern, Hall in Württemberg, Stassfurt in Preussen, auch in Yorkshire in England und in Cardona in Spanien befinden sich Salzlager, ebenso wie in Sicilien und der Republik Neu-Granada.

Ist das Steinsalz rein, so fördert man es durch Schachte und Stollen, gerade wie die anderen Mineralien, und pulverisirt es, ehe man es in den Handel bringt. Ist es unrein, so löst man es schon im Innern des Bergwerks in süssem Wasser auf und reinigt es durch Krystallisation.

Wie auch die Processe sein mögen, vermittelst welcher man süsses Wasser in das Bergwerk einführt und das Salzwasser entfernt, stets muss man letzteres concentriren, um das Salz zum Krystallisiren zu bringen. Diese Concentration geschieht in Kesseln, die man so einrichtet, dass man beim Eindampfen so wenig wie möglich Wärme verliert. Während der Concentration setzt sich das Steinsalz in kleinen Krystallen an; um es noch reiner zu erhalten, stört man die Krystallisation durch Umrühren der Flüssigkeit vermittelst eines kleinen Rechens, der zugleich dazu dient, das schon abgesetzte Salz zu entfernen. Die Mutterlaugen, aus welchen das Salz abgeschieden worden ist, enthalten noch ausserdem die Chloride des Calciums und des Magnesiums.

Will man die Salze aus den Salzquellen darstellen, so muss man zunächst das Wasser concentriren; dieses kann nicht durch Feuer geschehen, da das Brennmaterial bei dem geringen Salzgehalt zu kostspielig sein würde. Man führt desshalb diese Concentration in sogen. Gradirhäusern (Fig. 38) aus; diese bestehen aus wandartig aufgehäuften, mit Holzgerüsten oder Holzrahmen zusammengehaltenen Bündeln von Dornen, die mit einem Dach bedeckt sind. Der Durchschnitt dieser Wände bildet ein Trapez, welches oben ungefähr 3, unten 4 Meter breit und 12 Meter hoch ist; die Wände sind häufig 200—500 Meter lang, sie stehen auf einem mit Lehm gestampften Boden, der mit Bausteinen eingefasst ist, so dass hierdurch ein einziges grosses Bassin entsteht; ihre Richtung ist so genommen, dass sie senkrecht zu dem in der Gegend vorherrschenden Winde stehen. Eine Rinne, die über jeder Wand angebracht ist, leitet das durch Pumpen in die Höhe gebrachte Wasser durch seitliche Oeffnungen auf die Dornenbündel. Das Wasser fliesst alsdann durch die Bündel, wo ihm eine grosse Oberfläche für die Verdampfung geboten ist, in das untere Bassin. Neben dem Umstande, dass das Gradiren der Salzsoolen ein Concentrationsprocess ist, ist es auch ein Reinigungsprocess, indem sich der stets in den Salzquellen enthaltene Gyps an den Dornen als Dornenstein absetzt. Nachdem die Soole so fünf- oder sechsmal hinter einander durch verschiedene, auf einander folgende Gebäude gegangen ist, ist sie siedewürdig, reich genug, um in Kesseln concentrirt zu werden.

Bei dieser Concentration wird die Soole bis zu einem gewissen Grade eingedampft, wobei sich das Kochsalz ausscheidet, während in der Mutterlauge Kochsalz mit Magnesium- und Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat und anderen Salzen gemengt zurückbleibt.

Diese Mutterlauge wird weiter eingedampft und als Viehsalz in den Handel gebracht oder dient zur Darstellung von Glaubersalz, Bittersalz u. dgl.

Auch aus dem Meerwasser wird in vielen südlichen Ländern, besonders in Frankreich, Spanien und Portugal, Kochsalz gewonnen.

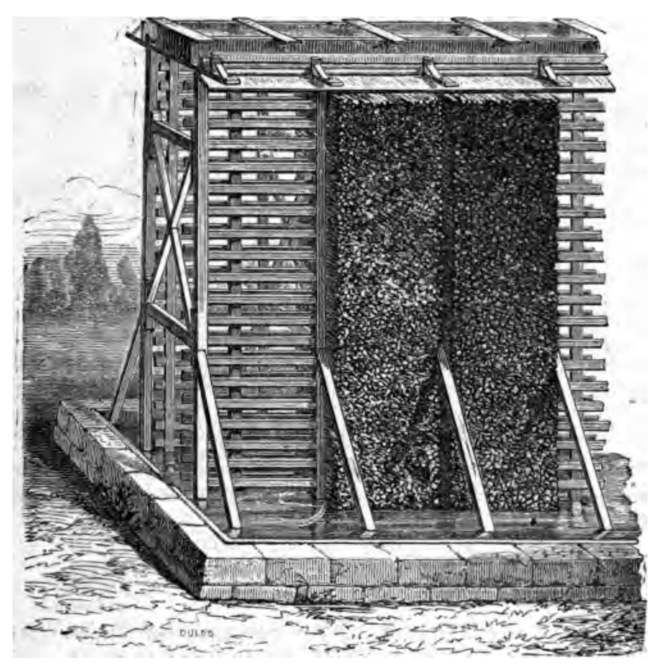


Fig. 38.

Zu diesem Zwecke leitet man unter Benutzung der Ebbe und Fluth das Meerwasser in viele flache Bassins, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet und das Salz zurücklässt.

In kalten Ländern, z. B. an den Ufern des weissen Meeres, benutzt man die Kälte zur Darstellung des Kochsalzes. Durch die niedrige Temperatur wird ein Theil des Wassers als Eis abgeschieden, während in der rückständigen Flüssigkeit noch alles Salz, aber in einer kleineren Menge Wassers gelöst, enthalten ist.

Der Rückstand des zur Trockne eingedampften Meerwassers hat

unabhängig von der Stelle, der das Wasser entnommen wurde, überall nahezu dieselbe Zusammensetzung; dagegen wechselt der procentische Gehalt an festen Bestandtheilen, der namentlich in der Nähe der Küsten geringer ist.

Der procentische Gehalt an Salzen beträgt:

im Atlantischen Ocean	3.552
im Mittelländischen Meere . . .	3.765
in der Nordsee	3.471.

Die Zusammensetzung des trocknen Rückstandes aus Meerwasser ist:

Natriumchlorid	78.2
Kaliumchlorid	1.7
Magnesiumchlorid	9.2
Magnesiumbromid	0.2
Magnesiumsulfat	5.9
Calciumsulfat	4.5
Andere Bestandtheile	0.3
	100.0.

Ausserdem finden sich im Meerwasser noch Spuren von einer grossen Anzahl anderer Mineralbestandtheile, unter andern Jodmetalle.

Neutrales Natriumsulfat $SO_2''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$ (Glaubersalz). Dieses Salz wird dargestellt, indem man Natriumchlorid mit Schwefelsäure erhitzt; es entsteht bei diesem Process noch nebenbei Chlorwasserstoffsäure.

$$2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + SO_2''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = SO_2''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Natriumchlorid. Schwefelsäure. Natriumsulfat. Chlorwasserstoffsäure.

Das Natriumsulfat ist in Alkohol unlöslich; 100 Theile Wasser lösen davon bei 32.7° 50.65 Theile, bei 103° nur 42.65. Die Löslichkeit dieses Salzes wächst also von 0 bis 33° und nimmt von 33° an mit steigender Temperatur ab. Wir haben diese Erscheinung schon in dem allgemeinen Kapitel „Löslichkeit“ (pag. 89) besprochen.

Das Natriumsulfat ist einer der Körper, von denen man mit Leichtigkeit übersättigte Lösungen darstellen kann. Das Salz setzt sich aus seiner wässerigen Lösung in grossen, dem monoklinoedrischen System angehörigen Prismen ab. Diese Krystalle enthalten 10 Moleküle Krystallwasser.

Man kann auch Krystalle mit anderen Wassermengen erhalten, wenn man die Salzlösung bei anderen Temperaturen krystallisiren lässt.

Das Natriumsulfat verwittert an der Luft unter Wasserverlust; erhitzt man es, so schmilzt es zunächst, indem es sein Krystallwasser verliert; ist dieses verdampft, so wird es wieder fest, indem es erst bei einer bedeutend höheren Temperatur die feurige Schmelzung erleidet.

Das Natriumsulfat wird in der Medizin als kräftiges Abführungsmittel, in der Industrie zur Glas- und Sodafabrikation angewandt.

Natriumbisulfat $SO_2''\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. + 2\,aq.$ Dieses Salz entsteht wie das entsprechende Kaliumsalz durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das gewöhnliche neutrale Sulfat. Es gleicht dem Kaliumsalz in seinen Eigenschaften.

Natriumcarbonat $CO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$. Es findet sich in den Aschen einer grossen Anzahl von Strandpflanzen. Gegenwärtig wird es im grossartigsten Maassstabe aus dem Sulfat dargestellt, das man selbst wieder, wie bereits bemerkt, aus dem Natriumchlorid bereitet. Um das Sulfat in Carbonat überzuführen, schmilzt man ein inniges Gemenge des ersteren Salzes mit Calciumcarbonat (gewöhnlichem Kalkstein) und Kohlenpulver zusammen.

Es bildet sich zuerst durch die Wirkung der Kohle auf das Sulfat Natriumsulfid:

$$\underset{\text{Natriumsulfat.}}{SO_2''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kohle.}}{2C} = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Natrium-sulfid.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S}$$

Das so gebildete Natriumsulfid setzt sich aber mit dem Calciumcarbonat sofort weiter in das in Wasser schwer lösliche Calciumsulfid und Natriumcarbonat um:

$$\underset{\text{Natriumsulfid.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Calcium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Natrium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Calciumsulfid.}}{Ca''S}$$

Die Schmelze wird darauf mit Wasser behandelt, um das Natriumcarbonat aufzulösen und es auf diese Weise von dem Calciumsulfid zu trennen; man verdampft die Lösung und lässt das Natriumsalz auskrystallisiren. Nach Scheurer-Kästner, der sich neuerdings mit dem Process der Sodabildung beschäftigt hat, würde die die Bildung des Natriumcarbonats ausdrückende Endgleichung folgende sein:

$$1) \quad \underset{\text{Natriumsulfat.}}{5Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohle.}}{10C} = \underset{\text{Natriumsulfid.}}{5Na_2S} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{10CO_2}$$

$$2) \quad \underset{\text{Natrium-sulfid.}}{5Na_2S} + \underset{\text{Calcium-carbonat.}}{7Ca''CO_3} = \underset{\text{Natrium-carbonat.}}{5Na_2CO_3} + \underset{\text{Calcium-sulfid.}}{5CaS} + \underset{\text{Kalk.}}{2CaO} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2}$$

Der soeben von uns beschriebene Process wird nach dem Namen seines Erfinders der Process Leblanc genannt.

Das nach dieser Weise dargestellte Natriumcarbonat, die gewöhnliche Soda des Handels, bedarf einer weiteren Reinigung. Zu diesem Zweck lässt man durch seine concentrirte Lösung einen Strom von Kohlensäuregas streichen. Die Unreinigkeiten bleiben in Lösung und der grössere Theil des Alkalicarbonats setzt sich als sehr reines Bicarbonat von der Formel $CO''\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$ nieder, welches sich in ganz derselben Weise bildet, wie wir dies beim Kaliumbicarbonat gesehen haben. Schon bei geringer Hitze verliert dieses Salz Kohlensäureanhydrid und Wasser und hinterlässt, wie nachstehende Gleichung zeigt, reines Carbonat.

$$\underset{\text{Natrium-bicarbonat.}}{2NaHCO_3} = \underset{\text{Neutrales Natriumcarbonat.}}{CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Das Natriumcarbonat ist unlöslich in Alkohol; 100 Theile Wasser lösen 12.1 Thl. des Salzes bei 10^0, 51.7 Thle. bei 38^0 und 45.5 Thle. bei 104^0 auf. Wie beim Sulfat steigt somit auch die Löslichkeit dieses Salzes anfänglich bei Temperaturzunahme und sinkt dann wieder bei fortgesetzter Zunahme.

Das Natriumcarbonat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser; seine Formel ist somit $CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 10\,aq.$ Es verwittert an der Luft und lässt sich in seinem Krystallwasser schmelzen und bei hoher Temperatur in den flüssigen Zustand bringen.

Natriumbicarbonat $CO''\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$. Die Bereitung dieses Salzes haben wir oben kennen gelernt. Es findet sich in vielen Mineralwässern, B. in denen von Vichy.

Natriumsesquicarbonat. An einigen Seeen Ungarns und Amerikas setzt sich unter dem Namen Trona ein Salz ab von der Formel:

$$\left(CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}\right)_2, \left(CO''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\right) + 2\,aq.$$

Natriumhydrat $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O$. Dasselbe lässt sich, wie das Kaliumhydrat, aus dem Natriumcarbonat und Kalkmilch darstellen. Es ist eine kräftige Base und wird als rohe kaustische Soda im grossartigsten Maassstabe zum Zwecke der Seifenfabrikation bereitet. In seinen Eigenschaften gleicht es dem Kaliumhydrat.

Natriumnitrat $\left.\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix}\right\}O$. Das Natriumnitrat (cubischer Salpeter, Chilisalpeter) findet sich in grossen Lagern in Chili und Peru. Es krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Prismen; sein Geschmack ist kühlend, salzig, es ist etwas hygroscopisch und kann desshalb nicht zur Pulverfabrikation angewandt werden; 100 Thle. Wasser lösen 23 Thle. dieses Salzes bei 10^0 und 218.5 Thle. bei 119^0; es ist löslich in Alkohol; seine übrigen Eigenschaften sind denen des Kalisalpeters ähnlich.

Dieses Salz findet Anwendung zur Salpetersäure- und Kalisalpeterbereitung, sowie zum Conserviren (Einpöckeln) des Fleisches.

Natriumborat $$\left.\begin{matrix}B'''\begin{cases}O\\O\end{cases}\\ B'''\begin{cases}ONa\\O\end{cases}\\ B'''\begin{cases}ONa\\O\end{cases}\\ B'''\begin{cases}O''\end{cases}\end{matrix}\right\} + 10aq. = B_4Na_2O_7 + 10aq. \text{ (Borax.)}$$

Sämmtlicher Borax, welchen man früher in Europa verbrauchte, wurde durch Eindampfen des Wassers einiger asiatischer Landseen gewonnen und kam unter dem Namen Tinkal in den Handel. Der Tinkal krystallisirt in Prismen des monoklinoedrischen Systems und besitzt die obige Formel.

Gegenwärtig bereitet man den Borax künstlich; dieser künstliche Borax krystallisirt in Oktaedern des regulären Systems und enthält nur 5 Moleküle Krystallwasser.

Der geschmolzene Borax löst die Metalloxyde auf; er ist zähe und kann in dieser Eigenschaft Substanzen, mit denen man ihn bei einer erhöhten Temperatur erhitzt, wie ein Firniss vor der Oxydation schützen. Hieraus erklärt sich seine Anwendung beim Löthen, z. B. beim Löthen des Eisens mit dem Kupfer, oder des Goldes mit gewissen

ren Legirungen. Auch bei Versuchen mit dem Löthrohr benutzt ihn, da er durch Auflösen der Metalloxyde gewisse, für die einen Metalle charakteristische Farben annimmt.

Der natürliche Borax oder Tinkal lässt sich durch wiederholte ystallisation reinigen.

Der künstliche Borax wird in folgender Weise dargestellt:

Man löst Natriumcarbonat in einer mit Blei gefütterten und mit ampf erhitzten Holzkufe und fügt der Flüssigkeit nach vollständiger ösung allmälig eine entsprechende Menge toscanischer Borsäure in kleinen Portionen hinzu; unter lebhaftem Aufbrausen entweicht Kohlensäureanhydrid, wobei gleichzeitig Natriumborat entsteht.

$$CO''\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}\right. + 4\left(B'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.\right) = \left(\begin{array}{l}B'''\{O''\\ \quad O\\ B'''\{ONa\\ \quad O\\ B'''\{ONa\\ \quad O\\ B'''\{O''\end{array}\right) + CO_2 + 6\left(\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\right)$$

Natrium-carbonat. — Borsäure. — Natriumborat. — Kohlensäure-anhydrid. — Wasser.

Nach vollständiger Sättigung lässt man absetzen und überträgt dann die Flüssigkeit behufs Krystallisation in flache Bleischaalen.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle (Prismen) enthalten 10 Moleküle Krystallwasser.

Diese in den prismatischen Boraxkrystallen enthaltene grosse Menge Wasser vertheuert den Transport; man zieht desshalb den oktaedrischen Borax vor, der nur halb so viel Wasser enthält. Um letzteren zu erhalten, stellt man sich eine Lösung des ersteren Salzes von einer Concentration von 30—32° Baumé dar und überlässt die Flüssigkeit bei einer Temperatur von 56—79° der Krystallisation.

Der Borax hat in der Chemie den nicht passenden Namen Natriumborat erhalten; er ist kein einfaches Borat, sondern das Binatriumsalz des zweiten Anhydrids einer unbekannten Tetraborsäure.

$$\left(\begin{array}{l}\quad OH\\ B'''\{OH\\ \quad O\\ B'''\{OH\\ \quad O\\ B'''\{OH\\ \quad O\\ B'''\{OH\\ \quad OH\end{array}\right) - 2\left(\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\right) = \left(\begin{array}{l}B'''\{O''\\ \quad O\\ B'''\{OH\\ \quad O\\ B'''\{OH\\ \quad O\\ B'''\{O\end{array}\right)$$

Tetraborsäure. (Unbekannt.) — Wasser. — 2. Tetraborsäureanhydrid. (Unbekannt.)

$$\left.\begin{array}{l} B'''\left\{\begin{array}{l}O''\\O\end{array}\right. \\ B'''\left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right. \\ B'''\left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right. \\ B'''\left\{O''\right. \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}Na\\Na\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} B'''\left\{\begin{array}{l}O''\\O\end{array}\right. \\ B'''\left\{\begin{array}{l}ONa\\O\end{array}\right. \\ B'''\left\{\begin{array}{l}ONa\\O\end{array}\right. \\ B'''\left\{O''\right. \end{array}\right\}$$

2. Tetraborsäure-anhydrid. (Unbekannt.) — Natrium. — Wasserstoff. — Binatriumsalz des zweiten Borsäureanhydrids (Borax).

Natriumhyposulfit. Bei Gelegenheit der Säuren des Schwefels wurde bereits erwähnt, dass man dieses Salz durch Kochen neutralen Natriumsulfits mit Schwefel, Filtriren und Krystallisirenlassen der Lösung erhält. Das hierzu nöthige neutrale Sulfit stellt man dar, indem man eine Lösung von kaustischem Natriumhydrat in zwei Theile theilt; den einen Theil mit Schwefeligsäureanhydrid übersättigt und darauf den anderen Theil hinzufügt.

1) $$\left.\begin{array}{l}Na\\H\end{array}\right\}O + SO_2 = SO''\left\{\begin{array}{l}ONa\\OH\end{array}\right.$$

Natriumhydrat. — Schwefeligsäureanhydrid. — Saures Natriumsulfit.

2) $$SO''\left\{\begin{array}{l}ONa\\OH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}Na\\H\end{array}\right\}O = SO''\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$$

Saures Natriumsulfit. — Natriumhydrat. — Neutrales Natriumsulfit. — Wasser.

Das Natriumhyposulfit krystallisirt in voluminösen Krystallen, hat einen bitteren Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; seine Krystalle enthalten Krystallwasser; in der Hitze schmilzt es zunächst in seinem Krystallwasser, wird dann wasserfrei und verwandelt sich darauf in ein Gemenge von Natriumsulfat und Pentasulfid.

$$4\left(S_2O''\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}\right.\right) = Na_2S_5 + 3\left(SO_2''\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}\right.\right)$$

Natriumhyposulfit. — Natriumpentasulfid. — Natriumsulfat.

Mit Säuren zersetzt sich das Natriumhyposulfit unter Entwickelung von Schwefeligsäureanhydrid und Abscheidung von Schwefel:

$$2\left(S_2O''\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}\right.\right) + 2\left(SO_2''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\right) = 2\left(SO_2''\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}\right.\right)$$

Natriumhyposulfit. — Schwefelsäure. — Natriumsulfat.

$$+ 2SO_2 + \left.\begin{array}{l}S\\S\end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\right)$$

Schwefeligsäureanhydrid. — Schwefel. — Wasser.

Die Lösung des Natriumhyposulfits löst das Chlorid, Bromid und Jodid des Silbers; es ist ein energisches Reductionsmittel.

Natriumhypochlorit NaClO. Dieses Salz ist im reinen Zustand nicht bekannt, doch stellt man es zusammen mit Natriumchlorid auf einem Wege dar, der dem analog ist, den man bei der Darstellung der Javelle'schen Lauge einschlägt. Man nennt ein derartiges Gemenge Labaraque'sche Lauge. Diese ist in ihren Eigenschaften der Javelle'schen Lauge ähnlich und wird als Bleich- und Desinfectionsmittel angewandt.

Charakteristische Eigenschaften der Natriumsalze.

1) Ihre Lösungen werden ähnlich wie die der Kaliumsalze, nicht durch Alkalicarbonate, gefällt.

2) Das Sulfat ebenso wie das Carbonat krystallisiren mit Krystallisationswasser.

3) Platinchlorid fällt selbst in Gegenwart von Alkohol die Natriumsalze nicht.

4) Weinsäure, Ueberchlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure fällen die Natriumsalze nicht.

5) Sie geben einen weissen, krystallinischen Niederschlag mit Kaliumbimetantimoniat. Vor dem Gebrauch muss man dieses Reagens gut waschen, um es von einem Ueberschuss von Alkali zu befreien. Bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

6) Ueberjodsäure giebt mit den concentrirten Lösungen der Natriumsalze einen Niederschlag von Natriumperjodat.

Lithium. Rubidium. Caesium.

Da diese drei Metalle an und für sich nicht von so grosser Wichtigkeit sind, um in einem Lehrbuche, wie das vorliegende, eine ausführlichere Besprechung zu erheischen, so seien nur wenige Worte in Bezug auf die Methode gesagt, die zum Schlusse auf die Existenz der beiden letztgenannten führte.

Es ist dies die sogenannte Spectralanalyse, die von Plücker und andern Forschern vorbereitet, durch Bunsen und Kirchhoff ihre heutige Gestalt erhielt.

Wie bekannt, wird ein weisses Lichtbündel durch ein Prisma zerlegt. Da die das weisse Licht zusammensetzenden Farben von verschiedener Brechbarkeit sind, so wird das Lichtbündel auseinandergezogen und zeigt, auf einem Schirm aufgefangen, ein verlängertes Bild, das sogenannte Spectrum. (Die Gesammtheit der dabei erscheinenden Farben nennt man im gewöhnlichen Leben die Regenbogenfarben.) Ist die Lichtquelle nicht das Sonnenlicht, sondern eine Flamme, so wechselt das Spectrum in seiner Erscheinung, je nach den in der Flamme enthaltenen flüchtigen Bestandtheilen, und man erhält für verschiedene Körper verschiedene Spectren, die sich durch charakteristisch gefärbte Lichtlinien auszeichnen.

So wird z. B. das Spectrum einer durch ein Natriumsalz gefärbten Flamme auf eine einzige gelbe Linie reducirt. Ueberall, wo diese Linie im Spectrum auftritt, ist man berechtigt, die Gegenwart von Natrium in der Lichtquelle anzunehmen.

Da die Farbe, Zahl und Anordnung dieser Streifen für jedes Metall eine ganz bestimmte ist, so war es möglich, durch den Versuch die Spectren der verschiedenen Metalle festzustellen. Bunsen und Kirchhoff beobachteten nun bei der Untersuchung der Rückstände vom Verdampfen gewisser Mineralwässer im Spectrum Linien, die keinem der bis dahin bekannten Metalle zukamen und schlossen so auf die Existenz zweier neuer Metalle; es gelang ihnen denn auch, diese im Rubidium und Caesium zu isoliren. Das Rubidium ist gekennzeichnet durch zwei an bestimmten Stellen erscheinende rothe Linien; das Caesium durch zwei neben einander auftretende blaue Linien.

Auch bei den Versuchen, die die Trennung dieser beiden Körper zum Zwecke hatten, zeigte die Spectralanalyse den Weg, indem sie durch die An- oder Abwesenheit der charakteristischen Linien in den verschiedenen Portionen des der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien unterworfenen Materials über die vortheilhaftesten Trennungsmethoden Aufschluss gab.

Das Rubidium und Caesium kommen in ihren Eigenschaften dem Kalium sehr nahe, doch sind sie noch elektropositiver als letzteres Metall.

Die Spectralanalyse lässt sich auch zur Erkennung des Kaliums, Natriums und Lithiums, ebenso wie zu der des Calciums, Bariums, Strontiums mit grossem Vortheil anwenden.

In der neueren Zeit war sie das Mittel zur Entdeckung noch zweier anderer Metalle, des Thalliums und des Indiums.

Silber $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 108. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 216.

Das Silber kommt in der Natur auch in gediegenem Zustande vor, aber in zu geringer Menge, um dem Consumptionsbedürfniss auszureichen; man stellt es daher gewöhnlich aus seiner Schwefelverbindung dar. Die metallurgischen Processe, welche dabei in Anwendung kommen, sind zu weitläufig, um hier ausführlicher besprochen zu werden. Das Schwefelsilber wird in das Doppelchlorid des Silbers und Natriums verwandelt und mit Quecksilber behandelt; ein Theil des Quecksilbers geht dann in das Chlorid über, während sich das in Freiheit gesetzte Silber mit einem anderen Theil Quecksilber zu Amalgam verbindet. Durch Erhitzen dieses Amalgams verflüchtigt man das Quecksilber und das Silber bleibt zurück. Oder man fällt das Silber durch Eisen aus seinem Chlorid und schüttelt dann die Masse, Behufs Amalgamation, mit Quecksilber.

In dem ersten dieser Processe, der in Amerika angewandten Methode, gehen die Amalgamation und die Reduction Hand in Hand, und die ganze Operation geschieht in der Kälte; in dem zweiten, in Freiberg in Sachsen üblichen Process, werden die Amalgamations- und die Reductionsprocesse getrennt vorgenommen, und die Chlorirung geschieht in der Hitze.

Das Silber ist weiss, obwohl es eine gelbliche Farbe zu haben scheint, wenn man denselben Lichtstrahl mehrere Male auf seiner Oberfläche reflectiren lässt; es besitzt einen ziemlich grossen Glanz. Unter den Metallen nimmt es, in Bezug auf seine Hämmerbarkeit, nächst dem Golde, den höchsten Rang ein. Es ist gleicherweise sehr ductil und ziemlich zähe; sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 1000°. Hat man es geschmolzen und lässt es langsam erkalten, so krystallisirt es in Oktaedern. Mit Hülfe des Knallgasgebläses lässt es sich verflüchtigen; seine Dämpfe besitzen eine grüne Farbe. Das spec. Gewicht des Silbers beträgt 10.4743.

Das geschmolzene Silber nimmt Sauerstoff auf, der frei wird, sobald sich die Temperatur erniedrigt; wir haben es hier mit einer einfachen Auflösung von Sauerstoff in Silber, und keineswegs mit einer chemischen Verbindung der beiden Elemente zu thun. Sobald man das Silber mit einer auch noch so geringen Menge Gold oder Kupfer legirt, verliert es diese Eigenschaft. Das Silber ist von Natur

weich; mit Kupfer legirt, nimmt es eine grössere Härte an; darüm nimmt man auch in den Gewerken diese Legirung vor, um es besser bearbeiten zu können. Die Mengen Kupfer, die man dem Silber zusetzen darf, sind gewöhnlich durch das Gesetz regulirt. In Frankreich enthalten die Münzen z. B. auf 1000 Theile 900 Theile reines Silber; diese Quantität darf gesetzlich nur auf 3/1000 darüber oder darunter schwanken. Die Medaillen haben einen Gehalt von 950/1000 mit denselben Bedingungen, wie für die Münzen. Für die Silberarbeiten ist der Gehalt in zwei verschiedenen Verhältnissen gestattet; einmal 950/1000, das andere Mal 800/1000 mit der Erlaubniss von 5/1000 Gehalt darunter, ohne die Grenze darüber zu fixiren.

Das Silber oxydirt sich in Berührung mit Luft weder in der Kälte, noch in der Wärme, es sei denn in Gegenwart von ozonisirtem Sauerstoff.

Schwefelwasserstoff schwärzt das Silber unter Bildung von Silbersulfid und Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S$$

Silber. Schwefelwasserstoff. Wasserstoff. Silbersulfid.

Schwefelsäure greift das Silber nur an, wenn sie concentrirt und kochend ist; es bildet sich alsdann Schwefeligsäureanhydrid und Silbersulfat.

$$2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO_2''\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + SO_2$$

Schwefelsäure. Silber. Silbersulfat. Wasser. Schwefeligsäureanhydrid.

Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte, leichter noch in der Wärme, unter Bildung von Silbernitrat neben Wasser und Stickoxyd an.

$$8\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)$$

Salpetersäure. Silber. Silbernitrat.

$$+ 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2NO$$

Wasser. Stickoxyd.

In der Rothglühhitze zersetzt das Silber die Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Silberchlorid und Freiwerden von Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Silber. Chlorwasserstoff. Wasserstoff. Silberchlorid.

Verlängerte Berührung des Silbers mit einer Natriumchloridlösung verursacht die Bildung einer gewissen Menge eines löslichen Doppelsalzes von Silberchlorid und Natriumchlorid. Die Flüssigkeit wird alsdann alkalisch.

Verbindungen des Silbers mit den einatomigen Metalloiden.

Das Silber bildet mit jedem dieser Körper eine einzige Verbindung; es giebt ein Silberchlorid, -Bromid, -Jodid und -Fluorid.

Silberchlorid. Das Silberchlorid kommt in der Natur in Octaedern krystallisirt vor; da es unlöslich ist, so kann man es darstellen, indem man die Lösung eines Silbersalzes durch Chlorwasserstoffsäure oder ein lösliches Chlorid fällt.

$$\left.\begin{matrix} NO_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Silbernitrat. Chlorwasserstoffsäure. Silberchlorid. Salpetersäure.

Das Silberchlorid bildet dann eine weisse, klumpige Masse.

Das Silberchlorid ist in reinem Wasser vollständig unlöslich. Bei 10^0 löst Salzwasser 0.0017 des Gewichts, welches es an Salz enthält, auf; bei 18^0 0.0024, bei 100^0 0.0040, bei 0^0 fast nichts.

Das Silberchlorid ist leicht löslich in Natriumhyposulfit, Kaliumcyanid und Ammoniak; auch in Salzsäure ist es, wenn auch in geringerem Grade, löslich.

Durch Verdampfen der ammoniakalischen oder chlorwasserstoffsauren Lösungen erhält man das Silberchlorid in Oktaedern, die in ihrer Form mit den natürlich vorkommenden Krystallen übereinstimmen.

Die chemischen Strahlen des Spectrums haben auf das Silberchlorid eine starke Einwirkung. Die direkten Strahlen der Sonne färben dasselbe sogleich violett; im diffusen Licht geht diese Färbung langsamer vor sich. Setzt man dagegen das Silberchlorid dem gelben Theil des Spectrums, der keine chemischen Strahlen enthält, aus, so bleibt es weiss, wie in der Dunkelheit.

Es schmilzt bei 260^0, wird beim Erkalten hornartig und ist so weich, dass man es mit einem Messer schneiden kann. Dieses Aussehen war der Grund, warum man das Silberchlorid auch Hornsilber genannt hat; es verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur.

Nascenter Wasserstoff reducirt das Silberchlorid in der Kälte; gerade so verhält sich freier Wasserstoff in der Hitze. Da nach Lieben im letzteren Falle stets Spuren des Chlorids unreducirt

bleiben, so sind alle auf diese Reduction gegründeten analytischen Methoden ungenau.

Wenn es nicht geschmolzen ist, so wird es durch Eisen und Zink reducirt. Steckt man einen Eisen- oder Zinkstab in feuchtes Silberchlorid, so setzt sich die Reduction allmälig von der Mitte bis zur Peripherie fort.

Auch durch Quecksilber wird das Silberchlorid reducirt, ebenso wie durch Kupferprotochlorid.

$$\underset{\text{Kupferprotochlorid.}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Silberchlorid.}}{2AgCl} = \underset{\text{Kupferbichlorid.}}{2CuCl_2} + \underset{\text{Silber.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}}$$

Kocht man Silberchlorid mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat, so bildet sich Silberoxyd. Wurde der Lösung Zucker zugesetzt, so bildet sich in derselben sehr reines Silber.

Das Silberchlorid wird reducirt, wenn man es mit Kaliumcarbonat und Kochsalz gemischt bis zur Weissglühhitze erhitzt, und bildet einen metallischen Silberregulus. Der Zusatz von Kochsalz hat in diesem Falle den Zweck, die Schlacke leichter ablösbar zu machen.

$$\underset{\text{Silberchlorid.}}{4\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right)}$$

$$= \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Silber.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Die metallischen Sulfide, hauptsächlich die der elektropositiven Metalle, gehen mit dem Silberchlorid doppelte Zersetzung ein.

Silberbromid $\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$. Das Silberbromid kommt natürlich vor und kann auch künstlich durch alle dem Chlorid analoge Prozesse dargestellt werden, dem es auch in allen seinen Eigenschaften sehr nahe kommt. Es unterscheidet sich von letzterem durch seine geringere Löslichkeit in Ammoniak und durch die Einwirkung, welche das Licht auf dasselbe ausübt.

Bei künstlichem Lichte dargestellt, ist es weiss, wird aber sogleich gelblich, wenn man es dem zerstreuten Tageslicht aussetzt, und behält diese Farbe unverändert, unabhängig von der Intensität des Lichts.

Krystallinisch kann man es in einer 24flächigen, sich vom Oktaeder ableitenden Krystallform, erhalten, doch nur durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf fein zertheiltes Silber; es krystallisirt

bei der freiwilligen Verdampfung seiner ammomiakalischen Lösung nicht aus.

Silberjodid $\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$. Das Silberjodid wird gerade wie die beiden vorhergehenden Verbindungen dargestellt und kommt auch natürlich vor. In Ammoniak ist es kaum löslich. Durch Licht wird es mit der grössten Leichtigkeit verändert, indem bei dessen Einwirkung seine ursprünglich gelbe Farbe in's Braune und schliesslich in's Schwarze übergeht.

Durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf fein zertheiltes Silber erhält man das Silberjodid in Formen des regulären Systems krystallisirt.

Verbindungen des Silbers mit den zweiatomigen Metalloiden.

Das Silber bildet mit dem Schwefel nur ein einziges Sulfid von der Formel Ag_2S. Mit Sauerstoff bildet es drei Verbindungen: das Suboxyd Ag_4O, das Protoxyd Ag_2O und das Bioxyd Ag_2O_2; von den Sauerstoffverbindungen des Silbers betrachten wir nur das Protoxyd näher.

Silbersulfid $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S$. Das Silbersulfid kommt natürlich als Silberglanz (Glaserz) in Krystallen vor, die dem regulären System angehören. Künstlich stellt man es durch Fällen eines Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff dar.

$$2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S$$

Silbernitrat. Schwefelwasserstoff. Salpetersäure. Silbersulfid.

Das Silbersulfid ist schwarz und nimmt, wenn man es geschmolzen und heftig geglüht hat, ein metallisches Ansehen an.

Das natürlich vorkommende Sulfid hat stets dieses Aussehen; sein specifisches Gewicht ist = 7.2.

Durch Rösten geht das Silbersulfid, unter Verlust von Schwefeligsäureanhydrid, in metallisches Silber über. Durch Rösten mit Kochsalz verwandelt es sich in das Chlorid; auch in Berührung mit Kupferbichlorid geht es nach einiger Zeit in Silberchlorid über.

Silberprotoxyd $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O$. Beim Fällen eines Silbersalzes durch Kalium- oder Natriumhydrat erhält man dieses Oxyd als braunes,

schweres Pulver. Eigentlich müsste sich das Hydrat $\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O$ bilden; dieses ist jedoch unbeständig, es entsteht desshalb nur das Protoxyd.

$$2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Silbernitrat. Kaliumhydrat. Kaliumnitrat. Silberprotoxyd. Wasser.

Beim Erhitzen setzt sich das Silberoxyd in metallisches Silber und Sauerstoff um; es ist ein starkes basisches Anhydrid, das sich in Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen auflöst. Wasser löst etwa 1/3000 auf, eine hinreichende Menge, um lösliche Haloidsalze und Phosphate zu zersetzen.

Bei der Digestion von Silberoxyd und Ammoniak entsteht eine explodirende Verbindung, das sogenannte Berthollet's Knallsilber, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, indem demselben entweder die Formel $\left.\begin{matrix}Ag\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ oder die Formel $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\\Ag\end{matrix}\right\}N$ zugetheilt wird.

Silbernitrat $\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O$. Das Silbernitrat stellt man durch Auflösen von Silber in kochender Salpetersäure dar. Wandte man unreines Silber an, welches, wie z. B. das Silber der Münzen oder das von den Silberarbeitern vernutzte Metall, durch Kupfer verunreinigt ist, so enthält das Silbernitrat noch Kupfernitrat, von dem man es befreien muss. Am besten verfährt man zu diesem Zwecke so, dass man die Lösung bis zur Trockne eindampft, den Rückstand schmilzt und während längerer Zeit geschmolzen erhält. Das Kupfernitrat geht alsdann in Kupferoxyd und flüchtige Produkte über, während das Silbernitrat, wenn die Temperatur nicht allzuhoch gestiegen ist, fast vollständig unzersetzt bleibt. Von Zeit zu Zeit nimmt man vermittelst eines Stäbchens etwas von der Masse heraus, löst sie in Wasser, filtrirt sie und fügt zum Filtrat Ammoniak. Färbt sich die Flüssigkeit alsdann noch blau, so ist noch unzersetztes Kupfernitrat vorhanden. Bringt das Ammoniak keine Veränderung hervor, so ist das Salz vollständig zersetzt. Man lässt alsdann die Masse erkalten und löst sie in Wasser, filtrirt sie zur Trennung des Kupferoxyds und verdampft das Filtrat zur Syrupconsistenz.

Das Silbernitrat krystallisirt nach dem Erkalten der Flüssigkeit; man kann es auch zur Trockne eindampfen, schmelzen und auf eine Porzellanplatte ausgiessen, oder in einer kleinen schmiedeeisernen Form in Stäbchen giessen. In letzterer Form heisst es Höllenstein und wird in der Medizin als Aetzmittel angewendet.

Statt das Kupfernitrat in der angegebenen Weise zu zersetzen, schlägt man in den Laboratorien gewöhnlich einen andern Weg ein: man versetzt das Gemenge beider Salze mit einem löslichen Chlorid, welches nur das Silber als Chlorid ausfällt; letzteres wird gut gewaschen, getrocknet und nachdem man es mit einer Mischung von Kaliumcarbonat und Kochsalz gemischt hat, in einem Tiegel bis zur Weissgluth erhitzt; es bildet sich dann ein schöner, reiner Silberregulus, den man nach dem Erkalten durch Zerbrechen des Tiegels erhält. Löst man ihn in Salpetersäure auf, so erhält man vollständig reines Silbernitrat.

Das Silbernitrat krystallisirt in schönen, farblosen, durchsichtigen Blättchen des rhombischen Systems, hauptsächlich beim Verdampfen seiner sauren Lösung. Geschmolzen bildet es eine weisse Masse von krystallinischer Struktur. Da sich das Silbernitrat in der Hitze, wenn auch nur wenig, zersetzt, indem metallisches Silber entsteht, nimmt es nach wiederholtem Schmelzen eine schwärzliche Farbe an.

Eine Silbernitratlösung wird durch Wasserstoff im Status nascendi zersetzt; dieselbe Erscheinung wird bemerkbar, wenn man die Lösung mit gewissen Metallen, z. B. mit Zink, in Berührung bringt; es entsteht Salpetersäure, während sich pulverförmiges, metallisches Silber abscheidet.

$$2\left(\begin{matrix} NO_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O\Big) + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O\Big) + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\}$$

Silbernitrat. Wasserstoff. Salpetersäure. Silber.

Das Silbernitrat zersetzt sich auch unter dem Einfluss des Lichts bei Gegenwart organischer Substanzen; es schwärzt die Haut. Die darauf entstehenden Flecken kann man zum Verschwinden bringen, wenn man sie sogleich mit einer Lösung von Kaliumcyanid wascht; Das Silbernitrat dient auch als Haarfärbemittel und zum Zeichnen der Wäsche. Um die Zeichen, die man mit dem Salz auf der Wäsche gemacht hat, wegzuschaffen, taucht man diese in Chlorwasser, bis die Zeichen weiss sind, und wascht sie dann zuerst in reinem, dann in ammoniakalischem Wasser. Auch in der Medizin wird das Silbernitrat innerlich, besonders gegen Epilepsie angewandt.

Charakteristische Eigenschaften der Silbersalze.

1) Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chloride bringen in Silberlösungen einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid hervor, der durch Säuren unverändert bleibt, sich aber mit Leichtigkeit in Ammoniak, Kaliumcyanid und Natriumhyposulfit löst. Der weisse Niederschlag färbt sich unter dem Einflusse des Lichtes allmälig violett.

2) Lösliche Arsenite und Phosphate fällen die Silbersalze als hellgelbe Silberarsenite oder -Phosphate, die in Ammoniak und Säuren löslich sind.

3) Die Arseniate erzeugen darin einen ziegelrothen Niederschlag von Silberarseniat.

4) Schwefelwasserstoff bildet mit Silbersalzen Silbersulfid, welches unlöslich in Ammoniak ist, aber durch Salpetersäure leicht in Silbernitrat verwandelt wird.

5) Fixe Alkalien geben mit Silbersalzen einen braunen, aus Silberoxyd bestehenden Niederschlag, der durch Ammoniak schwarz und explosibel wird.

6) Lösliche Jodide fällen die löslichen Silbersalze als Silberjodid; dieses ist gelblich, sehr veränderlich, wenn dem Licht ausgesetzt, fast unlöslich in Ammoniak, dagegen leicht löslich in Natriumhyposulfit und Kaliumcyanid; es wird durch kochende Salpetersäure langsam unter Bildung von Silbernitrat und Entwicklung violetter Joddämpfe zersetzt.

7) Die Silbersalze sind ohne Ausnahme farblos, vorausgesetzt, dass die betreffende Säure nicht schon gefärbt war; sie schwärzen sich aber alle, wenn man sie dem Lichte aussetzt.

Anhang an die einatomigen Metalle.

Ammoniumverbindungen. Wir haben bereits bei Gelegenheit des Ammoniaks (pag. 198) gesehen, dass der Rest NH_4 die Rolle eines einatomigen Metalles spielen kann. Die Verbindungen dieses Radikals sind zahlreich; wir beschäftigen uns im Folgenden nur mit den wichtigeren. Diese sind:

das Ammoniummonosulfid und das Ammoniumsulfhydrat;
das Ammoniumchlorid;

das Ammoniumsulfat;
das Ammoniumnitrat;
das Ammoniumcarbonat.

Ammoniummonosulfid und **Ammoniumsulfhydrat.** Mischt man in niedriger Temperatur 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas und 4 Vol. trocknes Ammoniakgas zusammen, so entsteht ein krystallinischer, sehr unbeständiger Körper, das Ammoniummonosulfid $\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}S$. Mischt man dagegen trocknes Ammoniakgas mit dem gleichen Volum Schwefelwasserstoffgas, so erhält man ein gelbes, sehr flüchtiges Produkt: das Ammoniumsulfhydrat $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S$.

Diese Verbindungen wendet man nur in wässriger Lösung an, die man darstellt, indem man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in verdünntes Ammoniak leitet; es entsteht zunächst Ammoniumsulfhydrat.

$$\underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Ammonium-sulfhydrat.}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S.}$$

Fügt man zu diesem Ammoniumsulfhydrat eine der angewandten gleiche Menge Ammoniak hinzu, so wandelt sich dasselbe in Monosulfid um.

$$\underset{\text{Ammonium-sulfhydrat.}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Ammonium-monosulfid.}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}S}$$

Diese Sulfide haben die Eigenschaft, die Metalle aus den meisten Lösungen zu fällen und sind desshalb bei der Mineralanalyse unentbehrlich.

Ammoniumchlorid $\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}$. Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäure verbinden sich in gleichen Volumen zu Ammoniumchlorid.

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} + \underset{\text{Chlor-wasserstoffsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Ammonium-chlorid.}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Doch ist dies nicht der Weg, den man im Grossen zur Darstellung dieses Salzes einschlägt. Früher erhitzte man den durch die Verbrennung des Kameelmistes entstandenen Russ in Glassgefässen,

das Ammoniumchlorid verflüchtigte sich alsdann aus demselben und sublimirte an die oberen kalten Stellen der Flaschen, von wo man es durch Zerbrechen der Flaschen erhielt. Heutzutage stellt man das Ammoniumchlorid dar, indem man die Condensationswasser der Gasfabriken, sowie die von der Destillation thierischer Substanzen herrührenden Wasser, dann auch faulenden Harn mit Chlorwasserstoffsäure sättigt. Alle diese Stoffe enthalten nämlich Ammoniumcarbonat oder -Sulfhydrat. Ist die Chlorwasserstoffsäure zu theuer, so behandelt man diese Wasser mit Calciumsulfat. Es geht in diesem Falle eine doppelte Zersetzung vor sich: Calciumcarbonat fällt nieder und Ammoniumsulfat bleibt gelöst. Man dekantirt die letzteres Salz enthaltende Lösung und fügt ihr, wenn man sie durch Concentration bis zu 19 oder 20° Baumé gebracht hat, während sie noch kocht Natriumchlorid hinzu; es geht alsdann eine zweite Umsetzung vor sich, indem Natriumsulfat und Ammoniumchlorid entstehen, wobei sich der grösste Theil des Natriumsulfats während des Kochens absetzt.

Geschieht letzteres nicht mehr, so lässt man die Lösung erkalten. Da die Löslichkeit des Ammoniumchlorids jetzt abnimmt, während die des Natriumsulfats bis zu 33° zunimmt, so scheidet sich alsbald das Ammoniumchlorid allein ab. Dieses wird zur weiteren Reinigung sublimirt und als Salmiakkuchen in den Handel gebracht.

Das Ammoniumchlorid, im Handel unter dem Namen Salmiak bekannt, krystallisirt in kleinen regulären Octaedern, die sich scheinbar durch Zusammenwachsen zu biegsamen Nadeln vereinigen. Erhitzt man es, so verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, wenn man den Prozess nicht unter Druck vornimmt. In absolutem Alkohol ist es wenig löslich, doch löst es sich ungefähr in seinem gleichen Gewicht kochenden Wassers und in 2.7 Theilen kalten Wassers; es erniedrigt bei seiner Lösung dessen Temperatur. Die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen das Ammoniumchlorid, es entwickelt sich Ammoniak, indem zugleich ein metallisches Chlorid entsteht.

$$\underset{\text{Ammonium-chlorid.}}{2\left(\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Calcium-oxyd.}}{Ca''O} = \underset{\text{Calcium-chlorid.}}{CaCl_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2[NH_3]} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Ammoniumsulfat $SO_2''\left\{\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix}\right.$. Die Darstellung dieses Salzes im Grossen haben wir bereits erwähnt; man reinigt es, indem man es zur Zerstörung organischer Verunreinigungen gelinde erhitzt und von Neuem krystallisiren lässt. Das Ammoniumsulfat bildet farblose, mit

dem Kaliumsulfat isomorphe Krystalle, es löst sich in zwei Theilen kalten und in einem Theil kochenden Wassers auf. Es lässt sich bis zu einer Temperatur von 180^0 unzersetzt erhitzen, über diese Temperatur hinaus zerfällt es und verwandelt sich, wenn man es hinreichend erhitzt, vollständig in flüchtige Produkte. Das Ammoniumsulfat ist das billigste der Ammoniumsalze und kann als solches, als Stickstoffquelle für den Ackerbau, von Bedeutung werden.

Ammoniumcarbonate. Man erhält Ammoniumcarbonat, wenn man ein Gemenge von Kreide (Calciumcarbonat) und Ammoniumsulfat in einer gusseisernen Retorte erhitzt; das hierbei entstehende flüchtige Ammoniumcarbonat condensirt sich an den kalten Theilen des Apparats.

Es ist eine weisse, durchsichtige, faserige Masse von faseriger Textur, ammoniakalischem Geruch und alkalischer Reaction.

Eine Lösung dieses Salzes setzt beim Uebersättigen mit Kohlensäureanhydrid Krystalle ab, die aus dem luftbeständigen Bicarbonat bestehen und die Formel $\left.\begin{matrix}CO''\\NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ besitzen.

Wenn man eine Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats, anstatt mit Kohlensäureanhydrid, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit sättigt, so setzt die Flüssigkeit höchst unbeständige, aus Ammoniumsesquicarbonat bestehende Krystalle von der Zusammensetzung $(CO_2)_3(NH_4)_4H_2O_3$ ab. Da sich die Constitution eines derartigen Moleküls kaum begreifen lässt, darf man annehmen, dass das Ammoniumsesquicarbonat keine wahre atomistische Verbindung ist, sondern vielmehr seine Entstehung der Aneinanderlagerung zweier Moleküle Ammoniumbicarbonat an ein Molekül neutralen Carbonats verdankt.

$$\underset{\text{Ammoniumsesquicarbonat.}}{(NH_4)_4H_2O_3(CO_2)_3} = \underset{\text{Ammonium-bicarbonat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\H\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{neutr. Ammonium-carbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Das neutrale Ammoniumcarbonat ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Das käufliche Carbonat scheint aus einem Gemenge von Bicarbonat und Sesquicarbonat, oder vielleicht aus einem Gemenge von saurem und neutralem Carbonat zu bestehen, welches mehr saures Carbonat enthält, als das unter dem Namen Sesquicarbonat bekannte Salz.

Ammoniumnitrat $\left.\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O$. Dieses Salz wird dargestellt, indem man Ammoniak oder Ammoniumcarbonat mit Salpetersäure sättigt und die Lösung langsam eindampft.

Das Ammoniumnitrat krystallisirt in rhombischen, dem Salpeter ähnlichen Prismen, die 12 % Krystallwasser enthalten; es hat einen stechenden Geschmack und löst sich zu gleichen Mengen in kochendem, zur Hälfte seiner Gewichtsmenge in kaltem Wasser. Die bei seiner Lösung in Wasser entstehende Temperaturerniedrigung ist beträchtlich. In Alkohol ist es unlöslich.

In der Hitze zerfällt das Ammoniumnitrat in Wasser und Stickstoffoxydul.

$$\underset{\text{Ammonium-nitrat.}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Stickstoff-oxydul.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}O}$$

Das Ammoniumnitrat findet sich auch im Regenwasser.

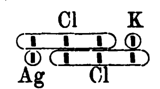
Charakteristik der Ammoniumsalze. Man erkennt diese Salze daran, dass sie in Berührung mit Basen Ammoniak entwickeln. Um in Salzen die Gegenwart von Ammoniak nachzuweisen, wirft man ein Stückchen Kaliumhydrat in eine, an einem Ende zugeschmolzene Röhre, fügt etwas des zu untersuchenden Salzes und ein paar Tropfen Wasser hinzu. In dem oberen Theil des Röhrchens bringt man ein angefeuchtetes Stück rothen Lakmuspapiers an und erhitzt das Röhrchen. Ist ein Ammoniumsalz vorhanden, so entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe, die das Lakmuspapier bläuen. Bei einer etwas bedeutenderen Menge des Salzes lässt sich die Anwesenheit des Ammoniaks schon durch den Geruch erkennen.

Allgemeine Bemerkungen über die einatomigen Metalle.

Als einatomig können die Metalle dieser Gruppe nur eine beschränkte Zahl von Verbindungen eingehen; sie können dem Wasserstoff in den verschiedenen einfachen Typen substituirt werden, und selbst dann sind diese Substitutionen häufig unbeständig, wie wir es schon im Falle des Silberhydrats von der Formel $\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O$ gesehen haben.

Man kennt ausser diesen Verbindungen, die sich den Gesetzen der Atomigkeit unterordnen, andere Verbindungen, die denselben nicht zu gehorchen scheinen, wie z. B. das Doppêlchlorid des Silbers und Natriums AgCl, KCl, in welchem sich das Silber mit drei Atomen, die, wie es selbst, einatomig sind, verbunden findet. Neuere Untersuchungen von Cannizzaro machen es wahrscheinlich, dass derartige Körper einfach durch Nebeneinanderlagerung zweier verschiedener Moleküle entstanden sind, dass man sie desshalb eher mit denen vergleichen kann, die Krystallisationswasser enthalten, als dass man sie als wahre atomistische Verbindung betrachten könne. Man könnte ihnen nach einem Vorschlag von Kekulé den Namen Molekularverbindungen beilegen.

Neben der von Kekulé und Cannizzaro gegebenen Erklärung lässt sich auch noch eine andere annehmen, die nämlich, welche die Möglichkeit des Bestehens der Doppelchloride, Bromide und Jodide durch die Voraussetzung erklärt, dass diese Haloidelemente dreiatomig sind und in solchen Verbindungen in ihrer höchsten Sättigungscapacität auftreten. Das Kaliumsilberdoppelchlorid würde nach dieser Annahme die Formel $\left.\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right\}Cl_2$ haben, wo man alsdann seine Constitution durch folgendes symbolische Zeichen veranschaulichen könnte:



Zweite Gruppe: Zweiatomige Metalle.

Calcium Ca″.

Atomgewicht = 40. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 40.

Davy erhielt das Calcium durch Zersetzung des Kalks durch den elektrischen Strom in Gegenwart von Quecksilber, indem er aus dem so erhaltenen Calciumamalgam das Quecksilber durch die Hitze verjagte. Später hat Caron dieses Metall durch Zersetzung des Calciumchlorids durch Natrium in Gegenwart von Zink bei hoher Temperatur dargestellt. Man erhält das Metall auf diese Weise mit Zink legirt; die Legierung zersetzt man, indem man sie in einem

Tiegel aus Gaskohle sehr stark erhitzt. Bei dieser Darstellungsweise enthält das Calcium stets etwas Eisen.

Das Calcium hat eine messinggelbe Farbe und ein spec. Gewicht von 1.5778.

Es ist kaum merklich flüchtig; feuchter Luft ausgesetzt, oxydirt es sich und verwandelt sich unter Wasseraufnahme allmälig in gelöschten Kalk.

In einer trocknen Flasche aufbewahrt, bleibt es im Innern unverändert, obwohl es sich auch dann mit einer grauen Schicht bedeckt, die ihm den Metallglanz benimmt. Es brennt nur schwierig in der Löthrohrflamme, da sich in derselben augenblicklich eine Oxydschicht bildet, die eine weitere Oxydation verhindert.

Das Calcium ist zweiatomig; es kann sich desshalb mit zwei Atomen eines einatomigen Elementes oder auch mit zwei einwerthigen Resten verbinden.

Durch seine Verbindung mit dem Chlor, Brom, Jod oder Fluor erhält man das Calciumchlorid $Ca''Cl_2$, das Bromid $Ca''Br_2$, Jodid $Ca''J_2$ und Fluorid $Ca''Fl_2$, durch seine Verbindung mit Hydroxyl erhält man das Calciumhydrat, den gelöschten Kalk $Ca''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Die beiden Verwandtschaftseinheiten des Calciums lassen sich auch durch die beiden Einheiten eines zweiatomigen Elementes binden, wie z. B. durch Sauerstoff oder Schwefel; man erhält alsdann das wasserfreie Calciumoxyd CaO oder das Calciummonosulfid CaS.

Das Calcium und der Sauerstoff, die beide zweiatomig sind, können sich unvollständig unter einander sättigen, indem sich die zweiatomige Gruppe CaO'' bildet, wie in der folgenden Figur angedeutet ist:

wo *a* ein Atom Calcium, *b* ein Atom Sauerstoff darstellt. Man sieht, dass eines der Attractionscentren des Calciums durch eines der Attractionscentren des Sauerstoffs gesättigt ist und dass die Gruppe in *c* und *d* noch zwei nicht gesättigte Attractionscentren enthält. Man könnte das Radikal CaO mit dem Namen Calcyl bezeichnen.

Bekannt ist das Calcyloxyd CaO,O, das man durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalk erhält, ebenso wie das Calcylbichlorid CaO,Cl_2, erhalten durch die Einwirkung von Chlor auf Kalk.

Die Calcylverbindungen zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Alle Körper, die die Neigung haben, sich entweder direkt mit Calciumoxyd zu verbinden, oder mit ihm doppelte Zersetzung einzugehen, setzen das ursprünglich mit diesem Oxyd in Verbindung gewesene Element in Freiheit; so entbindet man durch Einwirkung von Säuren auf das Calciumbioxyd oder auf das Calcylchlorid den Sauerstoff oder das Chlor und es entsteht ein Kalksalz.

Die Gesundheitspflege hat aus dieser Eigenschaft des Calcylchlorids (Chlorkalks) Nutzen gezogen. Um eine constante und langsame Chlorentwickelung zu haben, reicht es einfach aus, diesen Körper an der Luft stehen zu lassen. Das in derselben enthaltene Kohlensäureanhydrid bemächtigt sich unter Bildung von Calciumcarbonat des Calciumoxyds, während Chlor frei wird.

$$\left.\begin{matrix}CaO\\Cl_2\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Calcylchlorid. Kohlensäureanhydrid. Calciumcarbonat. Chlor.

Ehe man von der Zweiatomigkeit des Calciums etwas wusste, betrachtete man den Chlorkalk als ein Gemenge von Calciumchlorid und Hyppochlorit, dem man unter Voraussetzung von 20 als Atomgewicht des Calciums die Formel $CaCl + CaClO$ gab.

Heute ist es einfacher, diesen Körper als einfaches Calcylchlorid zu betrachten, doch ist es immerhin möglich, dass der Körper ein Gemenge von Calciumchlorid und -Hypochlorit sei; dann muss man aber seine Formel $CaCl_2 + \left.\begin{matrix}Ca''\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$ schreiben.

Dem Calcyl CaO entspricht das Sulfocalcyl CaS''; man kennt auch noch höher geschwefelte Radikale, z. B. das Calciumbisulfid $Ca''S_2 = CaS''S$ und das Pentasulfid $CaS_4''S$.

Unter den von dem Calcium gebildeten Verbindungen nehmen das Calciumchlorid, das Calciumcarbonat, das Calciumoxyd (Kalk), das Calciumsulfat und die Calciumphosphate die wichtigste Stelle ein.

Calciumchlorid $CaCl_2$. Man stellt diesen Körper dar, indem man weissen Marmor in reiner Chlorwasserstoffsäure löst, die Lösung bis zur Trockne eindampft, den Rückstand in einem Tiegel schmilzt und auf eine Marmorplatte ausgiesst. Sobald das Calciumchlorid fest geworden ist, zerstösst man es und bringt es, während es noch warm ist, in Flaschen, um es vor dem Feuchtwerden zu bewahren. Das so dargestellte Calciumchlorid bildet weisse Klumpen; man kann sich auch damit begnügen, die Lösung des Salzes bis zur Trockne zu

verdampfen, ohne den Rückstand zu schmelzen; das Chlorid hat alsdann ein schwammiges Aussehen. Endlich kann man auch eine heisse, concentrirte Lösung von Calciumchlorid erkalten lassen; in diesem Falle krystallisirt das Salz in hexagonalen, in Pyramiden endigenden Prismen. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser und besitzen die Zusammensetzung $Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 6\,aq.$

Das geschmolzene oder schlechtweg getrocknete Calciumchlorid ist wasserfrei, es löst sich unter grosser Wärmeentwickelung in Wasser auf und ist in hohem Grade zerfliesslich.

Man bedient sich desselben zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten, in welchen es nicht löslich ist. Für die Gase nimmt man gewöhnlich das schwammige, für die Flüssigkeiten das geschmolzene Chlorid.

Calciumcarbonat. Dieses Salz ist, krystallisirt oder amorph, in der Natur weit verbreitet und mit manchen anderen Körpern vereinigt; es ist ein Hauptbestandtheil des Marmors, Aragonits, Isländischen Doppelspaths, der Kreide, des Kalksteins, Ooliths etc.

Das Calciumcarbonat zersetzt sich schon, ehe es schmilzt, es sei denn, dass man die Entwickelung des Kohlensäureanhydrids verhindert, in welchem Falle es schmilzt und beim Erkalten krystallisirt. Das Produkt dieses Prozesses ist mit dem Marmor identisch und man kann es selbst durch Hinzufügen verschiedener Oxyde mit Adern versehen.

Das Calciumcarbonat ist weiss und fast unlöslich in reinem Wasser, von dem nach Peligot ein Liter 0.02 Gr. auflöst; es löst sich dagegen unter Bildung von Bicarbonat in mit Kohlensäureanhydrid gesättigtem Wasser; doch braucht man diese Lösung nur zu kochen, um das neutrale Carbonat unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäureanhydrid niederzuschlagen. Aus dieser Eigenschaft erklärt sich die Bildung von Kalkinkrustationen, die sogen. Stalagnite oder Stalaktite, denen man in den Tropfsteinhöhlen begegnet.

Das Calciumcarbonat ist dimorph, seine beiden Varietäten: der Doppelspath und der Aragonit gehören zwei verschiedenen Krystallsystemen an.

Durch Einwirkung von Säuren auf das Calciumcarbonat erhält man unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid das der angewandten Säure entsprechende Kalksalz.

Calciumoxyd (Kalk). Durch Erhitzen von Calciumcarbonat bis zur Rothgluth erhält man den Kalk:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 = CO_2 + CaO$$

Calcium-carbonat. Kohlensäure-anhydrid. Kalk.

Der Kalk ist weiss; in Gegenwart von Wasser knistert er und zerfällt unter bedeutender Wärmeentwickelung; er geht alsdann in Calciumhydrat $\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ über, welches sich in der Rothglühhitze unter Verlust eines Moleküls Wasser von neuem in sogen. gebrannten Kalk $Ca''O$ verwandelt. Das Kalkhydrat ist unter dem Namen: gelöschter Kalk bekannt.

Der Kalk ist selbst in der höchsten Temperatur nicht schmelzbar. In Wasser löst er sich wenig und zwar weniger im heissen als im kalten. Ein Theil Kalk bedarf, um sich zu lösen, 778 Theile Wasser von 15° und 1270 Theile Wasser von 100°. Zuckerwasser löst eine bedeutende Menge Kalk auf; setzt man zu dieser Lösung Alkohol, so schlägt sich eine Verbindung von Kalk und Zucker nieder. Durch Hitze coagulirt diese Verbindung.

Die Ansicht, dass der zur Dunkelrothglühhitze gebrachte Kalk die Zersetzung des Ammoniakgases begünstige, ist durch Bouis als unbegründet erwiesen worden.

In Berührung mit Luft verwandelt sich der Kalk in ein sehr hartes Carbonat. Unsere Mörtel bestehen aus einer Mischung desselben mit kieselhaltigen Substanzen, wie dem Quarzsand, oder selbst aus einem Gemenge desselben mit kieselfreien, wie dem Dolomit (Doppelcarbonat von Calcium und Magnesium).

Der Kalk, der zugleich Thonerdesilicat enthält, hat die Eigenschaft, sich unter dem Wasser zu erhärten. Derartige Mischungen, welche man hydraulischen Mörtel und Cement nennt (letzterer enthält mehr Thon als ersterer), werden häufig in der Technik angewandt.

Enthält der Kalk keinen Thon, wohl aber andere Körper, wie z. B. Magnesia, so verliert er die Eigenschaft, sich im Wasser aufzublähen; in diesem Falle nennt man ihn: mageren Kalk, im Gegensatz zu dem reinsten, im Handel vorkommenden Kalk, dem sogen. fetten Kalk.

In den Laboratorien stellt man den reinen Kalk durch Glühen reiner Kalksteine, wie z. B. des weissen Bildhauermarmors dar. Doch ist man fast immer genöthigt, den so dargestellten Kalk durch Waschen mit destillirtem Wasser von einer kleinen Menge beigemengten Calciumchlorids zu befreien.

Calciumphosphate. Man kennt drei Calciumphosphate:

ein neutrales Phosphat . . . .
$$\left.\begin{array}{l}PO'''\left\{\begin{array}{l}O\\O\\O\end{array}\right.\\PO'''\left\{\begin{array}{l}O\\O\\O\end{array}\right.\end{array}\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}Ca''\\\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}Ca''\\\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}Ca''\end{array}\right\}$$

ein saures Phosphat . . . . . .
$$\left.\begin{array}{l}PO'''\left\{\begin{array}{l}O\\O\\O\end{array}\right.\\PO'''\left\{\begin{array}{l}O\\OH\\OH\end{array}\right.\end{array}\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}Ca''\\\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}Ca''\\ \\ \end{array}\right\}$$

ein zweisäuriges Phosphat . . .
$$\left.\begin{array}{l}PO'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O\end{array}\right.\\PO'''\left\{\begin{array}{l}O\\OH\\OH\end{array}\right.\end{array}\begin{array}{l}\\ \\ \left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}Ca''\\ \\ \end{array}\right\}$$

Neutrales Calciumphosphat, unpassender Weise unter dem Namen: b a s i s c h e s P h o s p h a t bekannt, ist der Hauptbestandtheil der Knochen, in welchen es mit Calciumcarbonat und einer organischen Substanz vereinigt ist; auch in der Natur kommt dieses Salz in Lagerstellen vor; künstlich kann man es bereiten, indem man ein Gemenge von Alkaliphosphat und Ammoniak mit Calciumchlorid zusammenbringt und den entstandenen Niederschlag wascht und trocknet.

Das neutrale Calciumphosphat ist in Wasser unlöslich, doch löst es sich darin bei Gegenwart von Kohlensäureanhydrid. Durch Säuren wird es in saures Phosphat übergeführt; mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat gekocht, setzt es sich in Calciumcarbonat und Natriumphosphat um.

$$\underset{\text{Neutr. Calcium-phosphat.}}{Ca_3(PO''')_2O_6} + \underset{\text{Natriumcarbonat.}}{3(Na_2CO_3)} = \underset{\text{Natriumphosphat.}}{2[PO'''(NaO)_3]} + \underset{\text{Calcium-carbonat.}}{3CaCO_3}$$

Saures Calciumphosphat $(PO''')_2Ca_2H_2O_6 + 4\,aq$. Man stellt dieses Salz dar, indem man eine Lösung von Natriumphosphat durch eine Lösung von Calciumchlorid fällt; man nennt es unpassender Weise auch n e u t r a l e s P h o s p h a t.

Zweisäuriges Calciumphosphat $(PO''')_2Ca''H_4O_6$. Man stellt dieses Salz dar, indem man das neutrale Phosphat mit Schwefelsäure behandelt

und mit Wasser versetzt; hierbei löst sich das saure Phosphat, während das bei der Reaction gebildete Calciumsulfat zurückbleibt.

$$\left.\begin{array}{l} PO''' \left\{\begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ \quad \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ PO''' \left\{\begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \end{array}\right) + 2\left(SO_2''\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right.\right) = 2\left(SO_2''\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca''\right)$$

Neutr. Calciumphosphat. Schwefelsäure. Calciumsulfat.

$$+ \left(\begin{array}{l} PO''' \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \end{array}\right. \\ \quad \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ca'' \\ PO''' \left\{\begin{array}{l} O \\ OH \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right)$$

Saures Calciumphosphat.

Dieses Salz wird gewöhnlich mit dem Namen: saures Phosphat bezeichnet und dient nur zur Bereitung des Phosphors.

Calciumsulfat. Das Calciumsulfat kommt in der Natur mit Krystallwasser als Gyps, von der Formel $\left.\begin{array}{l} SO_2'' \\ Ca'' \end{array}\right\} O_2 + aq.$, und wasserfrei, als ein in der Mineralogie unter dem Namen Anhydrit bekanntes Mineral vor, welches in den Gewerben keine Anwendung findet.

Das wasserhaltige Calciumsulfat findet sich häufig in durchsichtigen, leicht spaltbaren, lanzenförmigen Krystallen; es ist, unabhängig von der Temperatur, in Wasser wenig löslich, und besitzt ein spec. Gewicht von 2.31.

In der Hitze verliert der Gyps sein Krystallisationswasser; hat man das Glühen nicht zu weit getrieben, so kann er das Krystallwasser, unter Bildung eines plastischen, aber schnell erhärtenden Teiges, wieder aufnehmen; hierin besteht die Anwendung des Gypses in den Gewerken. Einer allzustarken Hitze ausgesetzt, verliert er, wie der Anhydrit, die Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden und wird alsdann nutzlos. Mit Reductionsmitteln, wie z. B. Kohle, behandelt, verliert das Calciumsulfat seinen Sauerstoff und lässt einen Rückstand von Calciumsulfid.

$$\left.\begin{array}{l} SO_2'' \\ Ca'' \end{array}\right\} O_2 + 2C = 2CO_2 + Ca''S$$

Calciumsulfat. Kohlenstoff. Kohlensäureanhydrid. Calciumsulfid.

Unterscheidungsmerkmale der Calciumsalze. Die Calciumsalze werden durch folgende hervorragende Eigenschaften charakterisirt:

1) Alkalicarbonate fällen sie; der aus Calciumcarbonat bestehende Niederschlag löst sich in einer hinreichenden Menge Wasser, wenn man die Lösung durch einen Kohlensäurestrom begünstigt. Durch Kochen dieser Lösung setzt sich der Niederschlag von Neuem ab.

2) Lösliche Sulfate und Schwefelsäure fällen sie weiss; jedoch muss man, um bei sehr verdünnten Lösungen den Niederschlag hervorzurufen, einige Tropfen Alkohol zusetzen, da das Calciumsulfat sich in 500 Theilen Wasser löst.

3) Oxalsäure und lösliche Oxalate bringen in den Calciumsalzen einen Niederschlag von Calciumoxalat hervor, der in Wasser, Essigsäure und Ammoniumchloridlösung unlöslich, in verdünnter Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

4) Kieselfluorwasserstoffsäure wirkt auf die Lösung von Calciumsalzen nicht ein.

5) Calciumchlorid und Calciumnitrat sind leicht löslich in Alkohol.

Barium Ba''. Strontium Sr.''

Barium	Strontium
Atomgewicht = 137.	Atomgewicht = 87.5.
Wahrsch. Molekulargewicht = 137.	Wahrsch. Molekulargewicht = 87.5.

Barium und Strontium bieten so grosse Analogien, dass wir vortheilhaft ihre Beschreibung in demselben Kapitel vornehmen.

Aehnlich wie das Calcium lassen sie sich mit Hülfe des elektrischen Stromes darstellen; auch durch die Einwirkung von Natrium auf rothglühendes Bariumoxyd hat man das Metall Barium dargestellt.

Das specifische Gewicht des Bariums beträgt 4 oder 5, das des Strontiums 2.5; ersteres Metall hat eine silberweisse, letzteres eine gelbe Farbe; keines von beiden ist flüchtig.

Barium und Strontium verhalten sich in ihren Verbindungen wie das Calcium; sie sind zweiatomig und verbinden sich desshalb mit einem Atom Sauerstoff oder Schwefel oder mit zwei einatomigen Atomen. So kennt man:

das Bariumprotoxyd oder den Baryt $Ba''O$ und
das Strontiumprotoxyd $Sr''O$, den Strontian;
das Barium- und Strontiummonosulfid $Ba''S$ und $Sr''S$;
das Barium- und Strontiumchlorid $Ba''Cl_2$ und $Sr''Cl_2$.

Ausserdem kann man die Oxyde und Sulfide des Bariums und Strontiums, die mehrere Atome Sauerstoff enthalten, ferner die Oxychloride darstellen, da ein Atom von einem der beiden Metalle sich unter Bildung einer Gruppe von gleicher Atomigkeit mit einem anderen zweiatomigen Atom vereinigen kann; doch kennt man bis jetzt von derartigen Verbindungen nur das Bariumbioxyd BaO_2 (Bariumsuperoxyd), welches man durch Erhitzen des Protoxyds bis zur dunklen Rothgluth in einem Luftstrom darstellt, und das Strontiumbioxyd, das man durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Protoxyd erhält; ferner die Oxychloride $BaOCl_2$ und $SrOCl_2$, welche wir nach der von uns schon beim Calcium für die analogen Verbindungen angenommenen Nomenclatur Baritylchlorid und Strontylchlorid nennen müssen.

Endlich können sich Barium und Strontium mit zwei Hydroxylmolekülen verbinden; es entstehen alsdann die Hydrate:

$$Ba''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad Sr''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Diese entstehen durch die direkte Einwirkung des Wassers auf die entsprechenden wasserfreien Oxyde, welche letztere jedoch durch Glühen nicht wieder zurückgebildet werden können. Unter Einwirkung des Chlors verlieren sie Wasser und geben die bereits besprochenen Oxychloride.

Von den Strontium- und Bariummineralien sind die Sulfate die wichtigsten; sie bilden den Ausgangspunkt aller übrigen Verbindungen mit Zugrundelegung des folgenden Prozesses:

Durch Glühen des Sulfats mit Kohle wird es zu Sulfid reducirt:

$$\underset{\text{Bariumsulfat.}}{Ba''SO_4} + \underset{\text{Kohle.}}{2C} = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Barium-sulfid.}}{Ba''S}$$

Durch Behandlung dieses Sulfids mit Salpetersäure entsteht neben Schwefelwasserstoff das Nitrat, welches beim Glühen in einer Porzellanretorte den wasserfreien Baryt oder Strontian (wasserfreies Barium- oder Strontiumoxyd) zurücklässt. Baryt und Strontian gehen bei Gegenwart von Wasser, indem sie zerfallen, in die Hydrate über, aus denen man dann durch Einwirkung der verschiedenen Säuren alle bis jetzt bekannten Salze darstellen kann. Ebenso gut könnte man direkt die wässerige Lösung des Barium- und Strontiumsulfids durch ein Alkalicarbonat fällen. Das so gebildete unlösliche Carbonat könnte zur Darstellung aller möglichen Salze dienen; es wäre hinreichend, es mit den entsprechenden Säuren zu versetzen.

Charakteristische Eigenschaften der Barium- und Strontiumsalze. Folgende Eigenschaften kennzeichnen die Barium- und Strontiumsalze:

1) Sie werden durch Ammoniumcarbonat gefällt; diese Eigenschaft unterscheidet sie von den Salzen der Alkalien und des Magnesiums und nähert sie den Calciumsalzen.

2) Ebenso werden ihre Salzlösungen durch sehr verdünnte Schwefelsäure und lösliche Sulfate, selbst durch eine Lösung von Calciumsulfat gefällt; hierdurch unterscheiden sie sich von den Calciumsalzen, deren Lösungen durch letzteres Reagens nicht getrübt werden.

3) Unter einander lassen sich die Barium- und Strontiumsalze durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure und eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat unterscheiden; durch beide Reagentien werden nur die Bariumsalze gefällt; auch in ihrem Verhalten gegen absoluten Alkohol sind die beiden Salze verschieden; während Bariumchlorid in demselben unlöslich ist, löst sich Strontiumchlorid in dieser Flüssigkeit mit ziemlicher Leichtigkeit auf.

Magnesium Mg''.

Atomgewicht = 24. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 24.

Zur Darstellung des Magnesiums geben Deville und Caron folgende Methode an:

Man bereitet ein Gemenge von:

wasserfreiem Magnesiumchlorid . .	6	Theile.
Natrium (in Stücke geschnitten) . .	1	„
Calciumfluorid	1	„
Kaliumchlorid	1	„

Dieses Gemenge bringt man in einen rothglühenden Tiegel, den man mit einem Deckel bedeckt. Ist die Masse vollständig geschmolzen, so rührt man sie um und zerbricht den Tiegel nach dem Erkalten; man findet dann in demselben Magnesiumkügelchen, die man durch eine neue Schmelzung vereinigt. Bei diesem Verfahren tritt das Natrium an die Stelle des Magnesiums; das Kaliumchlorid dient zur Bildung eines Doppelchlorids, welches leichter angreifbar ist als das reine Magnesiumchlorid; das Calciumfluorid wirkt als Flussmittel.

Das specifische Gewicht des Magnesiums ist 1.743; es schmilzt schon bei mässiger Hitze und lässt sich, ähnlich wie das Zink,

destilliren; seine Dämpfe verbrennen an der Luft unter bedeutender Lichtentwickelung, die noch sehr erhöht wird, wenn man die Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre vornimmt. Das reine Magnesium besitzt den Glanz und die weisse Farbe des Silbers; es ist in trockner Luft unveränderlich, überzieht sich aber in feuchter Luft schnell mit einer Oxydschicht. Verdünnte Säuren lösen es mit Leichtigkeit unter Wasserstoffentwickelung; es zersetzt das Wasser schon in der Kälte, wenn auch nur sehr langsam. In Chlor und Dämpfen von Brom, Jod und Schwefel brennt das Magnesium.

Das Magnesium ist zweiatomig und in seinen Verbindungen denen des Bariums, Calciums und Strontiums ähnlich. Man kennt folgende Verbindungen:

das Magnesiumchlorid . . . . . $MgCl_2$
das Magnesiumbromid . . . . . $MgBr_2$
das Magnesiumjodid . . . . . . MgJ_2
des Magnesiumfluorid . . . . . $MgFl_2$
das wasserfreie Magnesiumoxyd . . MgO
das Magnesiumbioxyd . . . . . MgO_2
das Magnesiumhydrat . . . . . $Mg''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

und die verschiedenen Salze, die der Substitution des Magnesiums an Stelle des basischen Wasserstoffs in den Säuren ihren Ursprung verdanken.

Die wichtigsten Verbindungen dieses Metalls sind das Chlorid, das Oxyd und das Hydrat, und unter den Salzen das Carbonat und das Sulfat.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$. Löst man das Magnesiumoxyd oder -Hydrat in Chlorwasserstoffsäure, so entsteht Wasser und Magnesiumchlorid.

$$\underset{\text{Magnesium-oxyd.}}{Mg''O} + \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Magnesium-chlorid.}}{Mg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Verdampft man aber die Lösung, so geht eine umgekehrte Reaction vor sich, indem sich das Wasser und das Magnesiumchlorid gegenseitig zersetzen und Chlorwasserstoffsäure frei wird, während der Rückstand aus Magnesiumoxyd besteht.

Um das Magnesiumchlorid wasserfrei zu erhalten, setzt man seiner Lösung Ammoniumchlorid hinzu; es bildet sich alsdann ein Doppelchlorid von Magnesium und Ammonium, welches ohne Zersetzung

eingedampft werden kann; ist das Eindampfen beendigt, so erhöht man die Temperatur; das Ammoniumchlorid verflüchtigt sich, während schön weisse, glimmerartige Blättchen von Magnesiumchlorid zurückbleiben.

Die Zersetzung des Magnesiumchlorids durch kochendes Wasser ist eine Thatsache, die bei der Geschichte dieses Salzes von grossem Einfluss sein wird. Sollte es jemals dazu kommen, aus den Mutterlaugen der Salinen das in ihnen enthaltene Natriumsulfat direkt auszuziehen, anstatt es fabrikmässig darzustellen, so würde die Chlorwasserstoffsäure aufhören, ein Nebenprodukt zu sein, und desshalb im Preise steigen. Alsdann könnte man zu ihrer Darstellung die Zersetzung benutzen, die das Magnesiumchlorid durch kochendes Wasser erleidet. Die Mutterlaugen der Salzbecken enthalten nämlich bedeutende Mengen von Magnesiumchlorid; man brauchte diese zur billigen Darstellung der Salzsäure alsdann nur zu destilliren.

Die Gegenwart des Magnesiumchlorids in fast allen Wassern ist der Grund, warum das destillirte Wasser so oft eine schwach saure Reaction hat, wenn man dem zu destillirenden Wasser in der Blase nicht vorher etwas Kalk zugesetzt hat.

Magnesiumoxyd MgO. Man erhält das wasserfreie Magnesiumoxyd, indem man das Magnesium-Carbonat, -Hydrat oder -Nitrat glüht; gewöhnlich bedient man sich zu diesem Zwecke des Carbonats, indem man nur für die Fälle das Nitrat wählt, wo man eine compactere Masse zu erhalten wünscht. Das aus dem Carbonat dargestellte Oxyd ist sehr leicht; man nennt es in der Pharmacie gebrannte Magnesia. Das Magnesiumoxyd ist ein weisser, bei den höchsten Temperaturen unschmelzbarer Körper, der sich in Wasser im Verhältniss von $\frac{1 \text{ oder } 2}{100{,}000}$ löst.

In Säuren ist das Magnesiumoxyd leicht löslich, indem wohlcharakterisirte Salze entstehen; es ist ein basisches Anhydrid.

In der Medizin benutzt man die gebrannte Magnesia, Bittererde, zum Abstumpfen der Magensäure und gegen die Vergiftungen durch die Säuren des Arsens.

Magnesiumhydrat $\left.\begin{matrix} Mg'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Gewöhnlich stellt man diesen Körper durch Fällen eines Magnesiumsalzes vermittelst Kalium- oder Natriumhydrat dar.

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat.}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Magnesiumhydrat.}}{\left.\begin{matrix} Mg'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2}$$

Der Niederschlag wird gut gewaschen. Man kann auch die gebrannte Magnesia mit Wasser zusammenbringen, da das vorher nicht zu stark geglühte Oxyd sich direkt mit dem Wasser verbindet.

$$\underset{\text{Magnesium-oxyd.}}{Mg''O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Magnesium-hydrat.}}{\left.\begin{matrix}Mg''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

In der Natur kommt dieses Hydrat krystallisirt vor, doch ist dessen künstliche Darstellung in Krystallen bis jetzt noch nicht gelungen. Das Magnesiumhydrat ist eine Base, die mit Säuren und deren Anhydriden doppelte Zersetzung eingeht. Im amorphen Zustande vereinigt sich das Oxyd direkt mit dem Kohlensäureanhydrid der Luft.

Magnesiumsulfat $\left.\begin{matrix}SO_2''\\Mg''\end{matrix}\right\}O_2 + 7$ aq. Gewöhnlich stellt man das Magnesiumsulfat aus dem Dolomit dar, der ein sehr häufig vorkommendes, aus einem Doppelcarbonat von Calcium und Magnesium bestehendes Mineral ist. Zu diesem Behufe behandelt man das Mineral mit Schwefelsäure, wodurch gleichzeitig Calcium- und Magnesiumsulfat gebildet werden. Da das letztere dieser Sulfate sehr löslich ist, während dieses beim ersteren Salz kaum der Fall ist, trennt man die beiden Salze leicht durch Krystallisation.

Das Magnesiumsulfat lässt sich auch aus dem Meerwasser oder gewissen Mineralquellen darstellen.

Das Magnesiumsulfat ist farblos, von bitterem, sehr unangenehmem Geschmack; bei 14° löst es sich in 3.05 Theilen Wasser, bei 97° in 1.38. Lässt man es aus seiner wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiren, so bildet es kleine, längliche Prismen, die 7 Mol. Wasser enthalten; doch kann man es auch mit 1, 2, 5, 6 bis 12 Mol. Wasser krystallisirt erhalten, wenn man die Bedingungen der Krystallisation verändert. Bei 0° krystallisirt es z. B. mit 12 aq.

Das Magnesiumsulfat bildet mit den alkalischen Sulfaten Doppelsulfate, die mit 6 Mol. Wasser krystallisiren. Das Magnesium- und Kaliumdoppelsalz hat die Formel:

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\Mg''\end{matrix}\right\}O_2,\ \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 6\text{ aq.}$$

Das Magnesiumsulfat wird in der Medizin als Abführmittel angewandt.

Man hat die Beobachtung gemacht, dass beim Durchfiltriren von ciumsulfathaltigem Wasser durch Magnesiumcarbonat, Magnesium-

sulfat entsteht. Hieraus erklärt sich wahrscheinlich die Bildung des im Mineralwasser vorhandenen Magnesiumsulfats, welches wahrscheinlich dadurch entsteht, dass mit Gyps gesättigtes Wasser durch Dolomitlager strömt.

Magnesiumcarbonat. Fällt man die Lösung des Magnesiumsulfats durch ein alkalisches Carbonat, so entsteht unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid ein Niederschlag, der gewaschen, getrocknet und in die Form von Würfeln gebracht in den Apotheken unter dem Namen von Magnesia alba verkauft wird; es ist dieser Körper ein Carbonat von folgender Zusammensetzung:

$$(CO)_3Mg_4O_7 + 4\,aq = \left(\begin{array}{l} Mg''\left\{\begin{array}{l} O - \\ O \end{array}\right. \\ \quad\left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\}CO'' \\ Mg''\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ \quad\left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\}CO'' \\ Mg''\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ \quad\left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\}CO'' \\ Mg''\left\{\begin{array}{l} O \\ - \end{array}\right. \end{array}\right) + 4\,aq.$$

Folgende Gleichung erläutert die Bildung dieser Verbindung:

$$4\left(\begin{array}{c} SO_2'' \\ Mg'' \end{array}\right\}O_2\Big) + 4\left(\begin{array}{c} CO'' \\ K_2 \end{array}\right\}O_2\Big) + 4\left(\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\}O\Big)$$

Magnesiumsulfat. Kaliumcarbonat. Wasser.

$$= 4\left(\begin{array}{c} SO_2'' \\ K_2 \end{array}\right\}O_2\Big) + (CO'')_3Mg''_4O_7 + 4aq + CO_2$$

Kaliumsulfat. Magnesia alba. Kohlensäureanhydrid.

Die weisse Magnesia ist geschmacklos, obwohl sie etwas löslich ist; sie klebt an der Zunge; in Säuren löst sie sich unter Bildung von Magnesiumsalzen, wobei Kohlensäureanhydrid frei wird. In der Medizin wendet man sie zur Abstumpfung der Magensäure an.

Suspendirt man die weisse Magnesia in Wasser und leitet einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit, so bildet sich ein lösliches Magnesiumbicarbonat. Verdampft man die Lösungen dieses Salzes in einem Strom von Kohlensäureanhydrid, so entsteht neutrales, wasserfreies Magnesiumcarbonat $\left.\begin{array}{c} CO'' \\ Mg'' \end{array}\right\}O_2$. Durch freiwillige Verdunstung setzt dagegen dieselbe Lösung ein neutrales, wasserhaltiges Carbonat ab. Hat die Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur stattgefunden, so bilden sich Krystalle mit 3 Mol. Wasser;

sie enthalten 5, wenn die Verdunstung bei einer niedrigeren Temperatur vor sich gegangen ist. Die Krystalle mit 5 aq. verwittern.

Reactionen der Magnesiumsalze. Die löslichen Magnesiumsalze haben folgende hervorragende Eigenschaften:

1) Sie werden weder durch Schwefelwasserstoffsäure, noch durch Schwefelalkalien gefällt.

2) Ebensowenig durch Ammoniumcarbonat.

3) Ammoniak bringt in neutralen Lösungen von Magnesiumsalzen einen aus Magnesiumhydrat bestehenden Niederschlag hervor. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen hat diese Fällung nicht statt, da die Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen durch Ammoniak nicht zersetzbare Doppelverbindungen eingehen. Selbst wenn die Lösung neutral ist, wird nur die Hälfte zersetzt, da das bei der Reaction gebildete Ammoniumsalz die Zersetzung der anderen Hälfte verhindert.

4) Ammoniumphosphat ruft in den Lösungen der Magnesiumsalze einen körnigen, krystallinischen, aus Ammoniummagnesiumphosphat bestehenden Niederschlag hervor.

Zink Zn.

Atomgewicht = 32.75. Molekulargewicht = 32.75.

Das Zink kommt als solches in der Natur nicht vor; die hauptsächlichsten, zur Gewinnung des Metalls dienenden Mineralien sind die Zinkblende (Zinksulfid), der Zinkspath, edler Galmei (Zinkcarbonat) und der gewöhnliche Galmei oder Kieselzinkerz.

Diese Zinkerze werden, behufs Darstellung des metallischen Zinks, zunächst geröstet; der Galmei verliert hierdurch Kohlensäureanhydrid, während die Blende sich ebenfalls unter Abgabe von Schwefeligsäureanhydrid in Zinkoxyd verwandelt. Die gerösteten Erze werden dann durch Erhitzen mit Kohle reducirt.

Da das Zink bei 500° schmilzt und in der Weissglühhitze destillirt, kann man es durch Destillation zum Theil reinigen.

Diese Destillation nimmt man in einem oben verschlossenen Tiegel vor, in dessen Boden ein weites Rohr in der Art eingesetzt ist, dass sich die obere Mündung innerhalb des Tiegels über dem Niveau des siedenden Zinks befindet, während der untere Theil des Rohrs durch

den Rost des Ofens bis nahe an die Oberfläche des in einem untergestellten Gefässe enthaltenen Wassers mündet, in der Art, dass die Zinkdämpfe das Wasser treffen müssen. Man nennt dies eine Destillatio per descensum.

Durch Destillation lässt sich jedoch das Zink nicht vollständig von den beigemengten Metallen trennen, da letztere bei der hohen Temperatur, bei der die Destillation vor sich geht, zum Theil mit übergerissen werden.

Chemisch reines Zink stellt man am besten durch Reduction reinen Zinkoxydes mit ganz reiner Zuckerkohle dar.

Das Zink hat eine graublaue Farbe; es scheint dimorph zu sein. Sein Schmelzpunkt liegt, wie bereits erwähnt, bei 500^0.

Das Zink ist wenig biegsam, aber sehr hämmerbar; mit anderen Metallen legirt, oder auf 200^0 erhitzt, wird es spröde; sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 6.86 und 7.21, je nachdem es einfach geschmolzen oder ausgewalzt ist.

In gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Zink auf der Oberfläche, doch schützt die Oxydschicht das Metall vor einer tiefer eingehenden Oxydation; in der Rothglühhitze brennt es mit starker Lichtentwickelung unter Bildung weisser Dämpfe. Das Zinkoxyd des Handels wird auf diese Weise dargestellt.

Das Zink zersetzt den Wasserdampf bei 100^0 unter Wasserstoffentwickelung; in der Kälte substituirt es sich dem Wasserstoff der Säuren. Wir haben gesehen, wie man diese Eigenschaft zur Darstellung des Wasserstoffs nutzbar macht.

Gold, Silber, Platin, Kupfer, Wismuth, Antimon, Zinn, Kadmium, Quecksilber, Blei etc. werden durch Zink aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden.

In der Hitze lösen Kalium- und Natriumhydrat, selbst Ammoniaklösung das Metall unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung alkalischer Zinkverbindungen (Zinkate).

$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + Zn'' = \begin{matrix}Zn''\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Kaliumhydrat. Zink. Kaliumzinkat. Wasserstoff.

Als zweiatomiges Metall verbindet sich das Zink mit zwei Atomen Chlor, Brom und Jod, wobei die Verbindungen $Zn''\Big\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, $Zn''\Big\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$ und $Zn''\Big\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}$ entstehen.

Es bildet mit dem Sauerstoff ein Protoxyd $Zn''O$ und ein Bioxyd

$Zn''O_2$; dem Protoxyd entspricht ein Hydrat von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Zn''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$, aus welchem sich durch Substitution von Säureradikalen an Stelle des typischen Wasserstoffs eine Reihe von Salzen herleiten lassen. Mit dem Schwefel bildet das Zink eine Verbindung, das Zinkmonosulfid $Zn''S$.

Verbindungen des Zinks mit den einatomigen Metalloiden.

Zinkchlorid $Zn''\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.$. Zur Darstellung dieses Körpers kann man Zink in einem Chlorstrom erhitzen; das Metall verwandelt sich unter Feuererscheinung in das Chlorid. Schneller und vortheilhafter erhält man aber das Zinkchlorid durch Lösen von Zink in Chlorwasserstoffsäure.

$$\underset{\text{Zink.}}{Zn''} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Zinkchlorid.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}}$$

Nach vollständiger Auflösung des Metalls filtrirt man die Lösung zu ihrer Reinigung von unlöslichen Beimengungen und dampft bis zur Trockne ein; dann erhitzt man, bis die Masse geschmolzen ist, und giesst sie hierauf auf einer Steinplatte aus. Nach dem Erstarren zerstösst man sie in einem heissen Mörser und bringt sie in eine wohlverschlossene Flasche, da das Zink beim Erkalten in der Luft in Folge seiner grossen Anziehung für das Wasser feucht wird.

Die alten Chemiker gaben dieser Substanz den Namen Zinkbutter.

Unterbricht man das Eindampfen zu einer Zeit, wo die Flüssigkeit schon sehr concentrirt ist, so setzt sich das Zinkchlorid nach dem Erkalten in wasserhaltigen Krystallen ab.

Das Zinkchlorid ist graulich, schmilzt bei 250° und stösst bei 400° Dämpfe aus; es ist ein höchst zerfliesslicher Körper und macht bei seiner Lösung in Wasser eine grosse Menge Wärme frei. Seine Verwandtschaft zum Wasser ist so gross, dass es lebenden Geweben Wasser entzieht, weshalb es auch in der Medizin als Aetzmittel angewandt wird.

Auch Alkohol löst das Zinkchlorid; erhitzt man eine solche Lösung, so verliert der Alkohol Wasser, indem je nach der angewendeten Menge Zinkchlorid Aethylen C_2H_4 oder Aether $C_4H_{10}O$ entsteht.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

$$\underset{\text{Alkohol.}}{2C_2H_6O} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aether.}}{C_4H_{10}O}$$

Zinkbromid $Zn''\begin{cases}Br\\Br\end{cases}$. Es wird wie das Chlorid dargestellt, dem es auch in seinen Eigenschaften ähnlich ist.

Zinkjodid $Zn''\begin{cases}J\\J\end{cases}$. Es wird dargestellt, indem man Jod und Zinkfeile unter Wasser zusammenreibt; es ist ein weisser, in Nadeln krystallisirender, in Wasser löslicher Körper von unangenehmem, zusammenziehendem Geschmack.

Verbindungen des Zinks mit den zweiatomigen Metalloiden.

Zinkprotoxyd $Zn''O$. Das Oxyd des Zinks wird industriell durch direkte Verbrennung des Metalls dargestellt; zu diesem Behufe erhitzt man das Zink, bis es Dämpfe ausstösst, die man entzündet. Diese Dämpfe werden durch einen Luftstrom in eine Reihe von Kammern geleitet, in welchen sich das Zinkoxyd absetzt.

Das so dargestellte Zinkoxyd bezeichnete man früher als lana philosophica, nihilum album, Zinkblumen, pomphalis.

Man könnte das Zinkoxyd auch durch Erhitzen des Zinkhydrats darstellen, ebenso wie durch Glühen des Nitrats oder Carbonats, oder indem man das Zinkbisulfit erhitzt, welches man selbst wieder durch die Einwirkung von Schwefeligsäureanhydrid auf pulverisirte und in Wasser suspendirte Blende (Zinksulfid) gewinnt.

Das Zinkoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur weiss, wird beim Erwärmen gelb, nimmt jedoch nach dem Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Hat man es durch Glühen des Metalls dargestellt, ist es leicht und flockig; bei seiner Darstellung aus dem Bisulfit ist es sehr leicht und schwammig, dagegen erhält man es als ein schweres Pulver, wenn man sich zu seiner Darstellung des Nitrats bedient. Das Zinkoxyd ist feuerbeständig und in Wasser nur etwa zu 1/100.000 löslich; die Lösung wirkt aber nichtsdestoweniger auf Lakmus.

Das Zinkoxyd ist ein basisches Anhydrid, das mit Säuren durch doppelte Zersetzung wohl definirte, mit den Magnesiumsalzen isomorphe Salze bildet. In der Medizin wird es als krampfstillendes Mittel angewandt, man hat es auch gegen die Epilepsie vorgeschlagen. In der Malerei wird es jetzt auch häufig als Ersatz für das Bleiweiss (Bleicarbonat) angewendet.

Zinkhydrat $\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Versetzt man die Lösung eines Zinksalzes mit der Lösung eines Alkalis, so bildet sich ein weisser, aus Zinkhydrat bestehender Niederschlag, den man auf einem Filter aufsammelt und wascht. Unter Verlust eines Moleküls Wasser geht das Zinkhydrat in der Hitze in das wasserfreie Zinkoxyd über; durch doppelte Zersetzung bildet das Zinkhydrat mit Säuren Salze, indem die Radikale dieser Säuren an die Stelle seines typischen Wasserstoffs treten; es ist eine ziemlich starke Base, doch kann es auch in Gegenwart von sehr starken anderen Basen die Rolle einer schwachen Säure spielen, indem es seinen Wasserstoff gegen Metall unter Bildung von Zinksäuresalzen, Zinkaten, umtauscht.

1) $$\underset{\text{Zinkhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Zinknitrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

2) $$\underset{\text{Zinkhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kaliumzinkat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Zinksulfat $\left.\begin{matrix}SO_2''\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2$. In den Laboratorien stellt man das Zinksulfat durch Auflösen des metallischen Zinks in verdünnter Schwefelsäure dar:

$$\underset{\text{Zink.}}{Zn''} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Zinksulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Man benutzt zu diesem Zweck die von der Wasserstoffdarstellung herrührenden Rückstände, die man nur zu filtriren und krystallisiren zu lassen braucht. In der Industrie röstet man die natürlich vorkommende Zinkblende (Zinksulfid). Der Sauerstoff verbindet sich mit dieser und verwandelt sie in das Sulfat; dann behandelt man die Masse mit Wasser, in welchem das Zinksulfat löslich ist, dekantirt und lässt krystallisiren:

$$\underset{\text{Zinksulfid.}}{Zn''S} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Zinksulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2}$$

Das auf diese Weise dargestellte, im Handel als w e i s s e s V i t r i o l vorkommende Zinksulfat wird in der Kattundruckerei angewandt.

Um den Transport des Salzes zu erleichtern, schmilzt man es in seinem Krystallwasser und giesst es in die Form von Kuchen.

Das Zinksulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser und krystallisirt alsdann mit 7 Molekülen Krystallwasser; es kann auch mit noch anderen Mengen von Wasser krystallisiren, je nachdem man die Bedingungen, unter welchen die Krystallisation vor sich geht, verändert. In allen Fällen sind die Krystalle des Zinksulfats mit den Krystallen des Magnesiumsulfats, welche dieselbe Wassermenge enthalten, isomorph.

Das Zinksulfat verbindet sich mit den alkalischen Sulfaten zu Doppelsalzen, die mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren. Das Doppelsalz des Zinks und Kaliums hat die Formel:

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 6\,aq.$$

Heftig geglüht, zersetzt sich das Zinksulfat, indem Zinkoxyd zurückbleibt.

Zinkbioxyd $Zn''O_2$. Dieser Körper wird durch Behandeln des Protoxyds mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt.

$$\underset{\text{Zinkprotoxyd.}}{Zn''O} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd.}}{H_2O_2} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Zinkbioxyd.}}{Zn''O_2}$$

Es ist ein wenig beständiger Körper.

Zinksulfid $Zn''S$. Dieser Körper kommt in der Natur als Zinkblende, in regulären Octaedern krystallisirt, vor. Er lässt sich künstlich durch Fällen eines Zinksalzes durch ein lösliches Sulfid darstellen.

$$\underset{\text{Zinksulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumsulfid.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Zinksulfid.}}{Zn''S}$$

Durch Rösten verwandelt sich das Zinkoxyd, je nach der Temperatur, bei welcher dieses geschieht, in Zinksulfat oder in Schwefeligsäureanhydrid und Zinkoxyd.

1) $$\underset{\text{Zinksulfid.}}{Zn''S} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Zinksulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2}$$

2) $$\underset{\text{Zinksulfid.}}{2Zn''S} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{2SO_2} + \underset{\text{Zinkoxyd.}}{2Zn''O}$$

Das Zinksulfid löst sich in Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf.

$$Zn''S + 2\left(\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\} = Zn''\left\{\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}S$$

Zinksulfid. Chlorwasserstoffsäure. Zinkchlorid. Schwefelwasserstoff.

Zinkcarbonat. Das Zinkcarbonat kommt in der Natur vor; man nennt es Galmei; es findet ausser zum Zwecke der Darstellung metallischen Zinks keine Anwendung.

Reactionen der Zinksalze. Die Zinksalze werden durch folgende Eigenschaften erkannt:

1) Schwefelwasserstoffsäure fällt sie nicht, mit Ausnahme der Fälle, wo das Salz einer schwachen Säure, wie z. B. der Essigsäure, vorhanden ist, alsdann bildet sich ein weisser, aus Zinksulfid bestehender Niederschlag.

2) Ammoniumsulfid ruft in ihren Lösungen einen weissen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag von Zinksulfid hervor.

3) Durch Kaliumhydrat werden sie als weisses, im Ueberschuss lösliches Zinkhydrat gefällt.

4) Gerade so verhält sich Ammoniak.

5) Kalium- und Natriumcarbonat geben mit den Lösungen der Zinksalze einen weissen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag von Zinkcarbonat.

6) Der in Zinksalzlösungen durch Ammoniumcarbonat hervorgerufene Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Reagens.

Kadmium Cd.

Atomgewicht = 112. Molekulargewicht = 112.

In der Natur findet sich das Cadmium fast ausnahmslos mit Zink vereinigt. Unterwirft man die zinkhaltigen Mineralien den metallurgischen Operationen, so destillirt das Cadmium in Folge seiner grösseren Flüchtigkeit vor dem Zink über. Man kann es durch weitere Destillation im Zustande der Reinheit erhalten.

Das Cadmium ist weiss, sehr ductil und sehr hämmerbar; sein specifisches Gewicht ist 8.7; es schmilzt schon unter der Rothgluth, und sein Dampf brennt unter Lichtentwickelung an der Luft; seine Verbindungen sind denen des Zinks vollständig analog; man kennt

ein Oxyd . . . . CdO;
„ Sulfid . . . . CdS;
„ Hydrat . . . . $Cd''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$;
„ Chlorid . . . . $CdCl_2$;
„ Bromid . . . . $CdBr_2$;
„ Jodid . . . . CdJ_2 etc.

Das Cadmiumoxyd und Cadmiumhydrat treten unter doppelter Zersetzung mit Säuren in Verbindung. Die so erhaltenen Salze sind mit denen des Zinks und Magnesiums isomorph und werden durch folgende Reactionen erkannt:

1) Schwefelwasserstoffsäure fällt aus ihren Lösungen einen gelben, in Schwefelalkalien unlöslichen, in Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag, der sich selbst bei Gegenwart von Kaliumcyanid bildet.

2) Kalium- und Natriumhydrat rufen einen weissen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag von Cadmiumhydrat hervor.

3) Der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag von Cadmiumhydrat ist im Ueberschuss löslich.

Kupfer Cu.

Atomgewicht = 63.4. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 63.4.

Das Kupfer findet sich in der Natur ziemlich häufig, zum Theil gediegen, zum Theil in Gestalt verschiedener Erze. Von diesen sind besonders der Kupferglanz (Kupfersulfid), der Kupferkies und das Buntkupfererz (Verbindungen von Kupfersulfid mit Eisensulfid), das Rothkupfererz (Kupfersuboxyd), der Malachit (wasserhaltiges Kupfercarbonat) neben anderen erwähnenswerth.

Die Darstellung des Kupfers aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff oder aus dem Carbonat ist einfach: solche Erze schmilzt man in Schachtöfen mit Kohle und mehr oder weniger kieselsäurereicher Schlacke, und erhält so das unter dem Namen Schwarzkupfer bekannte unreine Kupfer, welches nach noch einmaliger Reinigung in den Handel kommt.

Die Behandlung der schwefelhaltigen Kupfererze ist complicirter. Diese werden durch den sogenannten Kupferscheidungsprocess aufgearbeitet, der ein Oxydations- und nachheriger Reductionsprocess ist, indem man die Erze wiederholt röstet und

nachher mit Kohle und schmelzbaren Zuschlägen reducirt. Bei jeder Röstung oxydiren sich die neben dem Kupfer enthaltenen Beimischungen (meistens Eisen) mehr als das Kupfer, und wird bei dem Schmelzen mit Kohle eine grössere Menge vom Kupfer als von den übrigen Metallen reducirt; wesshalb nach einiger Zeit eine gewisse Menge Kupfer frei gemacht wird, was, noch mit Kupfersulfid, etwas Eisensulfid und anderen Metallen verunreinigt, den Namen Kupferstein oder Rohstein trägt. Der Rohstein wird von Neuem geröstet, bis die meisten Beimengungen verschlackt und zwei besondere Substanzen, der Spurstein oder Concentrationsstein und das Schwarzkupfer entstanden sind.

Ersterer ist nur wenig veränderter Rohstein, letzteres noch nicht ganz reines Kupfer.

Das Schwarzkupfer wird auf einem Herde unter Kohle in einem durch ein Gebläse hinzugeleiteten Luftstrom so lange erhitzt, bis alles Eisen mit dem Schwefel verschlackt ist (Garprocess); auf die Oberfläche des Produktes dieses Processes (das Garkupfer) wird dann Wasser gespritzt, wodurch die Oberfläche des Kupfers zu Metallscheiben, sogenannten Rosetten, erhärtet, die man abnimmt und als Rosettenkupfer in den Handel bringt.

Nicht selten gewinnt man das Kupfer auch auf zum Theil nassem Wege, indem man die Erze entweder mit die Verwitterung begünstigenden Zusätzen verwittern lässt, oder indem man sie röstet, oder bei sauerstoffhaltigen Erzen diese mit Salzsäure behandelt, und aus der durch Behandeln mit Wasser oder Salzsäure erhaltenen Kupferlösung das Kupfer durch Eisen oder mit Schwefelwasserstoff (Sindings Process) abscheidet, und in letzterem Falle das erhaltene Kupfersulfid durch den Flammenofenprocess auf metallisches Kupfer verarbeitet.

Die in der Natur vorkommenden Kupferkiese verwittern nicht selten, wobei Kupfervitriol (Kupfersulfat) entsteht, das sich in den Kupfergruben in wässriger Lösung als Cementwasser findet. Aus diesem wird das Kupfer gewonnen, indem man Eisen in dasselbe bringt, wo alsdann das Kupfer metallisch ausgeschieden wird und dafür Eisen in Lösung tritt: das so erhaltene Cementkupfer wird weiter durch den Garprocess wie das Schwarzkupfer gereinigt.

Chemisch rein erhält man das Kupfer durch Reduction seines Oxyds mit Wasserstoff.

Zu diesem Behufe bringt man reines Kupferoxyd in eine Kugel, die in der Mitte eines Glasrohrs angeblasen ist, und verbindet das

eine Ende des Rohrs mit einem Wasserstoffapparat, indem man zwischen demselben und diesem Apparat ein Trockenrohr anbringt, das andere Ende der Röhre lässt man in Verbindung mit der äusseren Luft (Fig. 39).

Ist der Wasserstoff lange genug hindurchgegangen, so dass alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, so erhitzt man das Kupferoxyd, es entsteht Wasser, während das Kupfer reducirt wird.

$$\underset{\text{Kupferoxyd.}}{Cu''O} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kupfer.}}{Cu''}$$

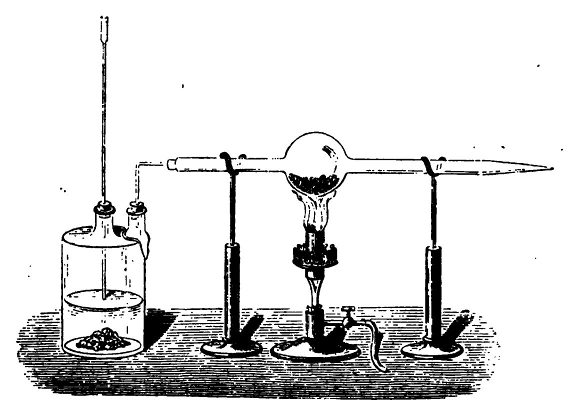


Fig. 39.

Die Operation ist beendet, wenn keine Wasserdämpfe mehr entweichen.

Das Kupfer ist roth und so hämmerbar, dass man es in durchsichtige Blättchen ausschlagen kann; es ist sehr ductil und sehr zähe.

Es lässt sich künstlich in Würfeln krystallisirt erhalten; in derselben Form, in der es auch natürlich vorkommt; sein specifisches Gewicht ist 8.85.

Beim Reiben entwickelt das Kupfer einen unangenehmen Geruch; es schmilzt ungefähr bei 778⁰, oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft nicht, erhitzt dagegen verbindet es sich ohne Feuererscheinung mit Sauerstoff; feuchter Luft ausgesetzt, bedeckt es sich mit einer Schicht von Kupfercarbonat (Grünspan), diese Schicht schützt jedoch das Metall vor weiterer Oxydation.

Salpetersäure greift das Kupfer in der Kälte an, Schwefelsäure löst es in der Wärme; im ersteren Falle entsteht neben Kupfernitrat Stickoxyd, im letzteren Schwefeligsäureanhydrid und Kupfersulfat.

1) $$8\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 3Cu'' = 3\left[\begin{matrix}(NO_2)_2\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2\Big]$$

Salpetersäure. Kupfer. Kupfernitrat.

$$+ 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 2NO$$

Wasser. Stickoxyd.

2) $$2\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\Big) + Cu'' = \begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\Big\}O_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + SO_2$$

Schwefelsäure. Kupfer. Kupfersulfat. Wasser. Schwefeligsäureanhydrid.

Bei Gegenwart von Säuren absorbirt das Kupfer leicht den Sauerstoff der Luft, den es auch in Gegenwart von Ammoniak aufnimmt, in welchem es sich dann mit schön blauer Farbe auflöst; vorher erwärmt, brennt es in Chlor, wobei Kupferprotochlorid entsteht; es verbindet sich ferner direkt mit dem Schwefel, dem Phosphor, dem Arsen und den meisten Metallen.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen. Da es zweiatomig ist, kann es sich direkt mit zwei einatomigen oder einem zweiatomigen Radikal vereinigen; es entstehen alsdann eine Reihe von Verbindungen, die man mit dem Namen Maximumverbindungen bezeichnet. Es sind folgende:

das Kupferbichlorid	$Cu''Cl_2$
das Kupferbibromid	$Cu''Br_2$
das Kupferbifluorid	$CuFl_2$
das Kupferprotoxyd	$Cu''O$
das Maximumkupferhydrat (Cuprihydrat)	$Cu''(OH)_2$
das Kupferprotosulfid	$Cu''S$

und die verschiedenen Maximumkupfersalze, die durch Substitution eines Säureradikales an Stelle des typischen Wasserstoffs des Kupferhydrates entstehen.

Da das Kupfer zweiatomig ist, so können sich auch zwei Atome dieses Metalles in der Art vereinigen, dass sie nur eine einzige Atomigkeit unter sich austauschen und die zweiatomige Gruppe Cu_2 bilden, wie aus folgender Figur ersichtlich wird:

$$\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix} = (Cu_2)''$$

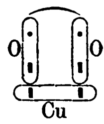
Die Gruppe Cu_2 kann sich, da sie zweiatomig ist, gerade so wie das Atom Kupfer Cu mit Chlor, Brom, Jod etc. verbinden und da die Verbindungen, die hier entstehen, beständig sind, so giebt es eine zweite Reihe von Kupferverbindungen, die man mit dem Namen Minimumkupferverbindungen, Cuproverbindungen, bezeichnen kann, in welchen an Stelle des einfachen Atoms Cu, die Gruppe Cu_2 auftritt. Diese sind:

das Kupferprotochlorid	. . .	Cu_2Cl_2
das Kupferprotobromid	. . .	Cu_2Br_2
das Kupferprotojodid	. . . .	Cu_2J_2
das Kupferprotofluorid	. . .	Cu_2Fl_2
das Kupfersuboxyd	. . . .	Cu_2O
das Kupfersubsulfid	. . . .	Cu_2S

und die sehr wenig beständigen Protosalze, welche durch Substitution einer paaren Atomzahl des typischen Wasserstoffs der Säuren durch die zweiatomige Gruppe Cu_2 entstehen.

Ausser diesen beiden Reihen von Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kupferhydrat noch das Bioxyd CuO_2, ferner eine Kupfersäure, deren Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt ist.

Die Zweiatomigkeit des Sauerstoffs erklärt den Umstand, dass mehrere Atome dieses Elementes sich mit einem einzigen Atome Kupfer vereinigen können. Zwei Sauerstoffatome können je eine Atomigkeit mit dem Kupfer und eine unter sich austauschen, wie aus folgender Figur ersichtlich wird:



Maximumkupferverbindungen, Cupriverbindungen.

Von diesen betrachten wir das Bichlorid, das Protosulfid, Protoxyd, Hydrat, Sulfat, Nitrat und die Carbonate.

Das **Kupferbichlorid** $Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ entsteht durch direkte Einwirkung des Chlors auf Kupfer; auch bildet es sich beim Auflösen von Kupferprotoxyd in Salzsäure.

$$\underset{\text{Kupfer.}}{Cu''} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kupferbichlorid.}}{Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Kupferprotoxyd.}}{Cu''O} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kupferbichlorid.}}{Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Das Kupferbichlorid ist in Wasser und Alkohol löslich. Seine wässerige, in der Wärme concentrirte Lösung setzt in der Kälte wasserhaltige Krystalle ab, deren Formel $Cu''Cl_2 + 2aq$ ist; es sind dies lange, bläulichgrüne Nadeln.

Die alkoholische Lösung dieses Salzes brennt mit schön grüner Flamme.

Kupferprotosulfid Cu''S. Diese Verbindung kommt isolirt in der Natur nicht vor; man erhält dieselbe, indem man einen Strom Schwefelwasserstoff durch die wässerige Lösung eines Cuprisalzes, z. B. durch Kupferbichloridlösung, leitet.

$$\underset{\text{Kupferbichlorid.}}{Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Kupferprotosulfid.}}{Cu''S}$$

Es fällt als schwarzer Niederschlag aus, der sich an der Luft sehr leicht verändert, indem er unter Sauerstoffaufnahme in das Sulfat übergeht.

$$\underset{\text{Kupferprotosulfid.}}{Cu''S} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Maximumkupfersulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2}$$

Das Kupferprotosulfid verliert beim Erhitzen die Hälfte seines Schwefels, indem es in das Subsulfid übergeht.

$$\underset{\text{Kupferprotosulfid.}}{4CuS} = \underset{\text{Kupfersubsulfid.}}{2Cu_2S} + \underset{\text{Schwefel.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}$$

Kupferprotoxyd CuO. Man erhält dieses Oxyd: 1) indem man Kupfer an der Luft erhitzt; die sich auf der Oberfläche des Metalles bildende Oxydschicht lässt sich von diesem leicht ablösen; 2) durch Glühen des Kupfernitrats; 3) durch Erhitzen des Kupferhydrats. Man braucht letzteren Körper nur mit Wasser zu kochen, wodurch er unter Wasserverlust in das Oxyd übergeht. Die Eigenschaften des Kupferprotoxyds sind, unabhängig von dem Verfahren, welches man zu seiner Darstellung eingeschlagen hat, folgende (wenn man von kleinen Verschiedenheiten absieht, die es in physikalischer Hinsicht hat, indem es mehr oder weniger compact sein kann): Es ist ein schwarzes amorphes

Pulver, welches einer hohen Temperatur widersteht, ohne sich zu zersetzen und ohne zu schmelzen; doch sintert die ganze Masse häufig, wenn man sie zu stark erhitzt, zu einem Klumpen von grosser Härte zusammen, welcher beim Reiben eine gelbliche Farbe annimmt; vielleicht ist dies ein besonderer allotropischer Zustand.

Das Kupferprotoxyd ist ein basisches Anhydrid, das mit Säuren durch doppelte Zersetzung in deren Maximumsalze übergeht; es wird in den Laboratorien häufig angewendet und dient hauptsächlich bei den organischen Analysen als Sauerstoffquelle.

Maximumkupferhydrat oder **Cuprihydrat** $\left.\begin{matrix}Cu''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Man erhält dieses Hydrat durch Fällen der Lösung des Bichlorids, des Sulfats oder eines anderen Cuprisalzes durch eine Alkalibase. Der entstehende Niederschlag wird gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; er ist von schmutzig-blauer Farbe.

Kocht man dieses Hydrat in der Flüssigkeit, in welcher man es gefällt hat, so verliert es Wasser und geht in wasserfreies Oxyd über; dasselbe tritt auch beim Erhitzen des Hydrats über blossem Feuer ein.

$$\underset{\text{Kupferhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Cu''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kupferprotoxyd.}}{Cu''O}$$

Das Kupferhydrat löst sich in Ammoniak mit schön blauer Farbe auf.

Cuprisulfat $\left.\begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2$. In den Laboratorien stellt man diesen Körper dar, indem man metallisches Kupfer in der Hitze der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure unterwirft, mit Wasser auszieht und krystallisiren lässt.

$$\underset{\text{Kupfer.}}{Cu''} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)} = \underset{\text{Kupfersulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{SO_2}$$

Man kann zu diesem Zwecke die Rückstände von der Darstellung des Schwefeligsäureanhydrids benutzen.

In der Industrie erhitzt man zur Darstellung des Salzes Kupfersulfid; dieser Körper absorbirt den Sauerstoff der Luft und verwandelt sich in das Sulfat, welches man von dem nicht angegriffenen Mineral durch Auslaugen und Eindampfen trennt. Das käufliche Kupfersulfat enthält fast immer Eisensulfat. Um ein von Eisen freies Salz zu erhalten

löst man dasselbe in Wasser und fällt die vorher angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfer fällt allein heraus; wascht man den Niederschlag ordentlich und überlässt ihn der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Wassers, so verwandelt er sich in das Sulfat, welches man krystallisiren lässt, nachdem man die Lösung filtrirt hat. Das Kupfersulfat ist im Handel unter dem Namen blauer Kupfervitriol bekannt; es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser; aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt dieses Salz in schön blauen, krystallwasserhaltigen, triklinoedrischen Krystallen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O_2 + 5 aq$.

Erhitzt man das wasserhaltige Kupfersulfat auf 100°, so verliert es 4 Moleküle Wasser, das letzte verliert es erst bei 243°, bei welcher Temperatur es wasserfrei wird und ein weisses, mehlartiges Pulver darstellt, dem jedoch die geringste Menge Wasser seine blaue Farbe wiedergiebt; aus diesem Grunde ist das wasserfreie Kupfersulfat ein schätzbares Mittel zur Erkennung der Gegenwart von Wasser.

Die Krystalle des Kupfersulfats sind mit denen des Zink-, Magnesium- und Cadmiumsulfats isomorph, wenn letztere auch 5 Moleküle Krystallwasser enthalten. Es vereinigt sich mit alkalischen Sulfaten zu Doppelsalzen. Mit den Sulfaten des Magnesiums, Zinks und dem Minimumeisensulfat etc. verbindet es sich zu Krystallen, die 5 Mol. Wasser enthalten, wenn in ihnen das Kupfer vorherrscht, 7, wenn in ihnen das andere Metall vorherrscht. Diese Krystalle sind stets unter sich isomorph, wenn sie dieselbe Wassermenge enthalten. Durch starkes Erhitzen zersetzt sich das Kupfersulfat in Sauerstoff, Schwefeligsäureanhydrid und Kupferprotoxyd. Fällt man die Lösung dieses Salzes durch eine nicht hinreichende Menge von Base, so entsteht ein grünes, unlösliches, basisches Sulfat.

Fügt man zu einer Lösung von Kupfersulfat so viel Ammoniak, dass der Anfangs gebildete Niederschlag sich wieder auflöst und setzt dann zu der blauen Flüssigkeit Alkohol, so entsteht ein schön blauer Niederschlag, das ammoniakalische Kupfersulfat, welches die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O_2, 6NH_3 + H_2O$ hat.

Kupfernitrat $Cu''\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}\right.$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man Kupfer in Salpetersäure, verdampft die Flüssigkeit und lässt erkalten. Nach dem Erkalten setzt sich das Salz in grossen, blauen, wasserhaltigen Krystallen ab, die bei dem Erhitzen in ihrem Krystallwasser

zunächst schmelzen. Ist alles Wasser verdampft, so zersetzt sich das wasserfreie Nitrat; es bildet sich zuerst ein basisches Nitrat, welches bei weiter fortschreitender Zersetzung vollständig in Kupferoxyd umgewandelt wird.

Kupfercarbonate. Das Carbonat, welches man erhält, wenn man die Lösung des Kupfersulfats mit Natriumcarbonat zersetzt, ist ein zweibasisches Carbonat, welches auch zwei Atome Kupfer enthält und die Formel besitzt:

$$\left.\begin{array}{l} Cu''\left\{\begin{array}{l} OH \\ O \end{array}\right. \\ Cu''\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right\} CO'' \quad = \quad \left.\begin{array}{r} (Cu'')_2 \\ CO'' \\ H_2 \end{array}\right\} O_4 .$$

Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung, wie das natürlich vorkommende, unter dem Namen Malachit bekannte Carbonat. Der Malachit hat eine schön grüne Farbe und wird häufig zur Anfertigung von Luxusgegenständen verwandt. Da wo er in Menge vorkommt, wie z. B. in Sibirien, bedient man sich seiner als Erz, zur Darstellung des Kupfers, zu welchem Zwecke er in hohem Grade brauchbar ist.

Ausserdem giebt es in der Natur noch ein wasserhaltiges, drei Atome Kupfer enthaltendes Carbonat von schön blauer Farbe, welches den Mamen Kupferlasur trägt und pulverisirt als Bergblau in den Handel kommt. Auch der Grünspan, der sich auf der Oberfläche kupferner Gegenstände absetzt, ist ein wasserhaltiges Kupfercarbonat; man darf jedoch diesen Grünspan nicht mit dem käuflichen Grünspan verwechseln, welcher letztere ein Kupfersubacetat ist.

Minimumkupferverbindungen, Cuproverbindungen.

Kupferprotochlorid Cu_2Cl_2. Am einfachsten stellt man diesen Körper dar, indem man metallisches Kupfer in Königswasser löst, welches nur wenig Salpetersäure enthält und die Lösung mit Wasser versetzt, wobei das Kupferprotochlorid als weisses, krystallinisches Pulver ausfällt. Man kann diese Verbindung auch darstellen, indem man Kupfersuboxyd in kochender Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Lösung erkalten lässt. Es setzen sich alsdann kleine farblose Tetraeder aus derselben ab. Schliesslich erhält man es auch noch, wenn man Kupferperchlorid erhitzt, wobei dieses die Hälfte seines Chlors verliert.

$$\underset{\text{Kupferperchlorid.}}{2CuCl_2} = \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array}\right\}} + \underset{\text{Kupferprotochlorid.}}{Cu_2Cl_2}$$

Das Kupferprotochlorid ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Körper, der sich in Salzsäure und Ammoniak auflöst; an der Luft wird es grün, indem es sich unter Sauerstoffaufnahme in ein Oxychlorid Cu_2Cl_2O verwandelt; auch absorbirt es Kohlenoxyd, giebt dasselbe jedoch wieder ab, wenn man seine Lösung kocht. Eine ammoniakalische Lösung von Cuprochlorid giebt mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-2} explosible Niederschläge, die bei dem Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure den Kohlenwasserstoff entwickeln, dessen Elemente sie enthalten. Diese Eigenschaft hat man in der organischen Chemie benutzt.

Kupfersubsulfid Cu_2S. Das Kupfersubsulfid kommt in der Natur in schönen kubischen Krystallen vor, sie sind von schwarzer Farbe, schwach metallischem Glanz und so weich, dass man sie mit einem Messer schneiden kann; sie schmelzen an der Flamme einer Kerze und haben ein spec. Gewicht von 5.0. (Kupferglanz.)

Künstlich stellt man diesen Körper dar, indem man Kupfer mit einem Ueberschuss von Schwefel glüht. Der Ueberschuss des Schwefels verdampft während des Glühens. Damit kein Kupfer unangegriffen bleibe, zerstösst man das Produkt der ersten Operation und glüht es noch einmal mit Schwefel. Erhitzt man es an der Luft, so entsteht Kupfersulfat, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist; ist dies der Fall, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Kupferoxyd und Schwefeligsäureanhydrid. Schmilzt man das Kupfersubsulfid mit Kupferoxyd, so bildet sich neben Schwefeligsäureanhydrid metallisches Kupfer zurück.

$$\underset{\text{Kupfersubsulfid.}}{Cu_2S} + \underset{\text{Kupferprotoxyd.}}{2CuO} = \underset{\text{Kupfer.}}{4Cu} + \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{SO_2}$$

Kupfersuboxyd Cu_2O. Diese Verbindung kommt in der Natur bald in compacten Massen, bald krystallinisch in rothen regulären Octaedern vor (Rothkupfererz); künstlich erhält man die Verbindung als rothes Pulver auf verschiedene Weise.

Kocht man Kupferacetat mit Kali und Zuckerlösung, so entsteht ein rother, krystallinischer, aus Kupfersuboxyd bestehender Niederschlag.

Industriell stellt man die Verbindung dar, indem man

Kupfersulfat	100	Theile,
trocknes Natriumcarbonat . . .	28	„
Kupferspäne	25	„

zusammen glüht und das Produkt dieser Operation ordentlich auswascht.

Das Kupfersuboxyd schmilzt unverändert beim Erhitzen unter Luftabschluss. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Protoxyd. Mit Chlorwasserstoffsäure geht das Protoxyd durch doppelte Zersetzung in das Protochlorid über, es ist daher ein basisches Anhydrid.

Salpetersäure giebt Sauerstoff an dasselbe ab und verwandelt es in das Maximumkupfernitrat (Cuprinitrat). Starke Säuren zersetzen es in metallisches Kupfer und Kupferbioxyd, welches sich in Berührung mit Säuren in ein Kupfersalz verwandelt.

$$\underset{\text{Kupfersuboxyd.}}{Cu_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Kupfer.}}{Cu''} + \underset{\text{Kupfersulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Ammoniak löst dieses Oxyd, ohne sich zu färben, doch wird die Lösung an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau.

Charakteristische Eigenschaften der Kupfersalze.

1) Ein Eisenstab bedeckt sich beim Eintauchen in eine Lösung von Kupfersalzen mit einer schönen, rothen, vollständig adhärirenden Kupferschicht.

2) Schwefelwasserstoffsäure bringt einen schwarzen, in Schwefelalkalien unlöslichen Niederschlag hervor, der bei Gegenwart von Kaliumcyanid nicht erscheint.

Die Maximumsalze unterscheiden sich von den Minimumsalzen durch folgende Merkmale:

1) Kaliumhydrat giebt mit den Minimumsalzen einen gelben, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag; die Maximumsalze werden durch dasselbe Reagens mit schmutzig blauer Farbe gefällt; durch Kochen wird der Niederschlag schwarz, wenn das Reagens in hinreichender Menge zur vollständigen Zersetzung des Kupfersalzes zugesetzt worden war.

2) Ammoniak bringt in beiden Arten von Salzen einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag hervor, mit dem Unterschiede, dass bei Gegenwart von Maximumsalzen die ammoniakalische Lösung von schön blauer Farbe ist, während bei Minimumsalzen sich die farblose Lösung erst in Berührung mit Luft bläut.

Alle Kupfersalze sind giftig. Zur Bekämpfung der Kupfervergiftung giebt man zunächst das Eiweiss von einigen Eiern und dann ein Brechmittel. Das Eiweiss bildet nämlich mit dem Kupfer eine wenig lösliche Verbindung und man verhindert so die Absorption während der Zeit, die das Brechmittel bis zu seiner Wirkung braucht.

Man hat vorgeschlagen, das Eiweiss durch Eisenfeile zu ersetzen, um das Kupfer im metallischen Zustande zu fällen, oder durch Eisensulfid, wo alsdann Kupfersulfid entsteht.

Das Kupfer wird in manchen Legirungen angewandt, von denen folgende die wichtigsten sind:

Messing; besteht aus Kupfer und Zink.

Kanonenmetall
Glockenmetall
Spiegelmetall
Gongons
Medaillenbronce } bestehen aus Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen.

Mannheimer Gold
Bronce zu Statuen } bestehen aus Kupfer, Zinn und Zink.

Argentan; besteht aus Kupfer, Zink und Nickel.

Britanniametall; besteht aus Kupfer, Zinn und Antimon, zuweilen auch noch Zink enthaltend.

Ferner verschiedene Legirungen mit Gold und Silber, zu welchen letzteren sowohl die Silbermünzen als das verarbeitete Silber überhaupt zu rechnen sind.

Quecksilber Hg.

Atomgewicht = 200. Molekulargewicht = 200.

Die Menge des in der Natur vorkommenden gediegenen Quecksilbers ist zu gering, um ausgebeutet zu werden. Zur Darstellung des Metalls verwendet man seine Schwefelverbindung, den Zinnober. Die hauptsächlichsten Bergwerke, in welchen dieses Mineral vorkommt, finden sich in Almaden in Spanien und Idria in Illyrien. Obgleich die metallurgischen Prozesse, auf denen die Gewinnung beruht, in Bezug auf die Apparate je nach den Orten etwas verschieden sind, beruht die Darstellung, was den chemischen Theil betrifft, überall auf demselben Prinzip. Durch Rösten des Metalls verwandelt man den Schwefel in Schwefeligsäureanhydrid, wobei das Quecksilber frei wird.

$$\underset{\text{Quecksilbersulfid.}}{HgS} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{SO_2} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

Auch durch Erhitzen der Schwefelverbindung des Quecksilbers mit Eisen lässt sich das Metall isoliren.

HgS	$+$	Fe	$=$	FeS	$+$	Hg
Quecksilbersulfid.		Eisen.		Eisensulfid.		Quecksilber.

Zur Reinigung wird das nach einer dieser Methoden dargestellte Quecksilber durch Gemsleder filtrirt und in eisernen Flaschen aufbewahrt.

Zur vollständigen Reinigung des Metalls muss man es während 24 Stunden mit etwas Salpetersäure stehen lassen; das Anfangs gebildete Quecksilbernitrat wird durch die im Quecksilber befindlichen anderen Metalle ersetzt. Nach Verlauf dieser Zeit sind letztere alle in Lösung übergegangen, die nicht angegriffene Menge Quecksilber ist dann ganz rein.

Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei 40^0 unter 0^0 wird es fest und kocht bei 350^0 des Luftthermometers. Fest hat es eine silberweisse Farbe, ist hämmerbar und krystallisirt in Octaedern. Sein spec. Gewicht ist 14.4. Flüssig hat es ein spec. Gewicht 13.59 und eine Dampfdichte von 6.976.

Reines Quecksilber adhärirt nicht an Glas- oder Porzellangefässen; mit Blei oder anderen Metallen legirt wird es adhärirend und nimmt die Form von verlängerten Tröpfchen an. Es ist ein Beweis von der Unreinheit des Quecksilbers, wenn es einen Schweif zieht. An der Luft oxydirt sich das Quecksilber langsam. Steigert man die Temperatur bis nahe an 350^0, so geht die Oxydation ebenso wie in der Kälte bei Gegenwart von ozonisirtem Sauerstoff leichter von Statten.

Das Quecksilber wird durch Salzsäure nicht angegriffen; Salpetersäure greift es dagegen mit Heftigkeit an, es bildet sich dann, wenn das Metall im Ueberschuss ist und die Operation in der Kälte vorgenommen wird, Minimumnitrat (Mercuronitrat). Bei einem Ueberschuss von Säure dagegen und gleichzeitiger Einwirkung der Hitze entsteht das Maximumnitrat (Mercurinitrat). Kochende Schwefelsäure löst das Quecksilber unter Entwickelung von Schwefeligsäureanhydrid auf. Die Entstehung eines Maximum- oder Minimumsalzes hängt davon ab, ob die Säure oder das Metall im Ueberschuss vorhanden ist. In Gegenwart von Luft und Säuren verwandeln Alkalichloride das Quecksilber in Quecksilberchlorid; durch diese Reaction erklärt sich der Umstand, dass das Metall durch die Haut absorbirt wird.

Chlor, Brom und Jod verbinden sich in der Kälte direkt mit Quecksilber; ebenso Schwefel. Die löslichen Quecksilberverbindungen

haben eine höchst giftige Einwirkung auf den thierischen Organismus. Die mit Quecksilberarbeiten beschäftigten Handwerker werden gewöhnlich zuletzt von der unter dem Namen *tremor mercurialis* bekannten Krankheit betroffen.

Die Medizin hat aus den Quecksilberverbindungen mannigfache Vortheile zu ziehen gewusst; sie werden mit Erfolg gegen Syphilis, Entzündungen der Schleimhäute und ähnliche Krankheiten angewandt.

Das Quecksilber ist, wie das Kupfer, zweiatomig und seine Atome können sich gleichfalls unter Verlust nur eines Theiles ihrer Sättigungscapacität unter einander verbinden. Hieraus folgt, dass sich in die Typen nicht allein das Atom Hg für 2H substituiren kann, sondern auch, dass die Gruppe Hg_2 als zweiatomiges Radikal auftreten und an Stelle von H_2 eintreten kann.

Die von dem Atom Hg eingegangenen Verbindungen heissen Maximumverbindungen, Mercuriverbindungen, während wir die von der Gruppe Hg_2 gebildeten Minimumverbindungen, Mercureverbindungen nennen.

Die hauptsächlichsten Maximumverbindungen sind folgende:

das Quecksilberbichlorid	. . . . .	$HgCl_2$
„ „ bibromid	. . . . .	$HgBr_2$
„ „ bijodid	. . . . . .	HgJ_2
„ „ bifluorid	. . . . .	$HgFl_2$
„ „ protoxyd	. . . . .	HgO
„ „ protosulfid	. . . . .	HgS

und die durch Substitution des in den Säuren enthaltenen basischen Wasserstoffs durch das zweiatomige Atom Hg entstandenen Maximumsalze. Von den Minimumverbingungen nennen wir folgende:

das Quecksilberprotochlorid	. . . .	Hg_2Cl_2
„ „ protobromid	. . . .	Hg_2Br_2
„ „ protojodid	. . . . .	Hg_2J_2
„ „ suboxyd	. . . . .	Hg_2O
„ „ subsulfid	. . . . .	Hg_2S

und die durch Substitution des zweiatomigen Radikals Hg_2 an Stelle des typischen Wasserstoffs der Säuren entstandenen Minimumsalze.

Maximumquecksilberverbindungen. Mercuriverbindungen.

Quecksilberbichlorid $Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. Das Quecksilberbichlorid, auch corrosiver Sublimat genannt, wird dargestellt: entweder durch die Ein-

wirkung von Chlor auf Quecksilber, oder durch Destillation eines Gemenges von Kochsalz und Mercurisulfat.

1)
$$\underset{\text{Quecksilber.}}{Hg''} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Quecksilberbichlorid.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

2)
$$\underset{\text{Mercurisulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Hg''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Natriumchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Quecksilberbichlorid.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Diese Destillation wird in einem grossen, auf dem Sandbad erhitzten Ballon (Fig. 40) vorgenommen, wobei das Bichlorid an den oberen kalten Theil des Gefässes sublimirt.



Fig. 40.

Da das Mercurisulfat stets ein wenig Mercurosulfat enthält, aus welchem bei der Einwirkung auf Natriumchlorid Protochlorid $Hg_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ entstehen würde, fügt man, wenn man sich der zweiten Methode bedient, dem Gemenge etwas Manganbioxyd zu. In Berührung mit dem Natriumchlorid und dem Ueberschuss der Säure, welche das Mercurisulfat stets enthält, entwickelt sich aus dem Bioxyd eine kleine Menge Chlor, welches das etwa entstehende Protochlorid in Bichlorid umwandelt.

$$\underset{\text{Quecksilberprotochlorid.}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Quecksilberbichlorid.}}{2Hg''Cl_2}$$

Das Quecksilberbichlorid löst sich in kochendem Wasser mehr wie in kaltem; es ist in Alkohol löslicher als in Wasser und auch in Aether löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung schiesst es beim Verdampfen in rhombischen Prismen an. Durch Sublimation krystallisirt es in strahligen Krystallen; es hat ein spec. Gewicht von 6.5 und sein Schmelzpunkt liegt bei 265°, sein Siedepunkt bei 295°; es hat eine Dampfdichte von 9.42.

Lässt man ein Reductionsmittel, wie z. B. Zinnprotochlorid, auf eine Sublimatlösung einwirken, so entsteht ein weisser, aus Quecksilberprotochlorid bestehender Niederschlag; kocht man das Gemenge, so wird das Protochlorid zu metallischem Quecksilber reducirt. Giesst man eine Sublimatlösung in Ammoniak, so bildet sich ein weisser

Niederschlag, das Bimercurammoniumchlorid, welches die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Hg''\\Hg''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,Cl_2$ hat.

Giesst man dagegen Ammoniak in eine Sublimatlösung, so entsteht gleichfalls ein weisser Körper, der die Zusammensetzung $(HgCl_2)_3,HgH_4N_2$ hat; letztere Verbindung kann man als eine Verbindung von Quecksilberamid und Bichlorid ansehen.

Eiweiss giebt mit Sublimat einen unlöslichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung wenig bekannt ist und mit der Zeit zu wechseln scheint.

Der Sublimat hat grosse Neigung, mit den Chloriden der Alkalien Doppelchloride zu bilden; das Natriumdoppelsalz hat die Formel

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl_2\end{matrix}\right\}, \ 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right).$$

Der Sublimat ist ein heftiges Gift; in Vergiftungsfällen, die dieser Verbindung zuzuschreiben sind, verordnet man zunächst eiweisshaltiges Wasser und dann Brechmittel. Das eiweisshaltige Wasser geht mit dem Sublimat eine unlösliche Verbindung ein und hindert so dessen Absorption, so dass man die Wirkung des Brechmittels mit Ruhe abwarten kann.

Die Einwirkung des corrosiven Sublimats auf Eiweiss macht dasselbe zur Conservation thierischer Stoffe brauchbar.

Der corrosive Sublimat ist die Verbindung, welche in der Pharmacie als Ausgangspunkt zur Darstellung der Quecksilberpräparate dient.

Quecksilberbibromid $Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$. Dieses Salz wird in derselben Weise dargestellt, wie das Chlorid, mit dem es auch in seinen Eigenschaften übereinkommt.

Quecksilberbijodid $Hg''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung lässt sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente, oder auf dem Wege der doppelten Zersetzung darstellen. Will man sich der ersten Methode bedienen, so reibt man 200 Theile Quecksilber in einem Mörser mit 254 Theilen Jod zusammen, indem man, um die Einwirkung zu erleichtern, etwas Alkohol hinzufügt. Man reibt so lange, bis die Masse eine schön rothe Farbe angenommen hat und sich in derselben auch durch die Loupe keine metallischen Quecksilberkügelchen mehr unterscheiden lassen. Um die Verbindung durch doppelte Zersetzung darzustellen, giesst man eine wässerige Lösung von 318 Theilen Kalium-

jodid in eine wässerige Lösung von 271 Theilen corrosiven Sublimats, wo alsdann das Quecksilberjodid als schön orangerother Niederschlag niederfällt.

$$\underset{\text{Quecksilberbichlorid.}}{Hg''\begin{Bmatrix}Cl\\Cl\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Kaliumjodid.}}{2\begin{pmatrix}K\\J\end{pmatrix}} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{2\begin{pmatrix}K\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Quecksilberjodid.}}{Hg''\begin{Bmatrix}J\\J\end{Bmatrix}}$$

Wendet man an Stelle der angegebenen atomistischen Verhältnisse einen Ueberschuss des einen oder anderen Reagens an, so löst sich der Niederschlag wieder auf.

Löst man Quecksilberbijodid in einer kochenden Auflösung von Kaliumjodid, so setzt sich ein Theil dieses Jodids nach dem Erkalten der Flüssigkeit in rothen Krystallen ab.

Das Quecksilberbijodid ist flüchtig und lässt sich sublimiren. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind gelb und werden beim Pulverisiren, indem Wärme frei wird, roth. Die gelben Krystalle krystallisiren im rhombischen Krystallsystem, während die rothen dem quadratischen System angehören; das Salz ist also dimorph.

Man wendet das Quecksilberbijodid in der Medizin hauptsächlich äusserlich an, doch giebt es auch Präparate, die Quecksilberbijodid zum inneren Gebrauch enthalten.

Das Quecksilberbijodid verbindet sich mit den Jodiden der Alkalien zu Doppeljodiden von der Formel:

$$\begin{matrix}Hg''\\J_2\end{matrix}\Big\}, \; 2\begin{pmatrix}M\\J\end{pmatrix}$$

Quecksilberprotosulfid HgS. Dieser Körper wird dargestellt entweder, indem man Schwefel und Quecksilber zusammen erhitzt, oder indem man ein Maximumquecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff fällt.

$$\underset{\text{Quecksilberbichlorid.}}{Hg''\begin{Bmatrix}Cl\\Cl\end{Bmatrix}} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Quecksilberprotosulfid.}}{Hg''S}$$

Im letzteren Falle bildet das Quecksilbersulfid eine schwarze Masse, die man trocknet und dann in Ballons mit offenem Hals erhitzt. Es sublimirt dann an den kalten Theilen des Ballons in violettrothen Krystallen, die mit den natürlich vorkommenden identisch sind und welche man gerade wie letztere Zinnober nennt.

Das Quecksilbersulfid ist demnach wie das Quecksilberjodid dimorph; es ist ohne Zersetzung flüchtig, wenn man es unter Luft-

abschluss erhitzt; in einem Luftstrome erhitzt zersetzt es sich dagegen in Quecksilber und Schwefeligsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Quecksilber-protosulfid.}}{Hg''S} + \underset{\text{Sauer-stoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Schwefelig-säureanhydrid.}}{SO_2} + \underset{\text{Queck-silber.}}{Hg''}$$

Das specifische Gewicht des natürlichen Zinnobers beträgt 8.1, das des künstlichen oft nicht mehr als 7.65. Die Zinnoberkrystalle lenken die Polarisationsebene nach links ab; es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch solche existiren, die dieselbe nach rechts drehen.

Neben dem Zinnober giebt es ein Quecksilbersulfid von viel reinerem Roth, das man Vermillon nennt und darstellt, indem man ein Gemenge von

Quecksilber	300	Theile,
Schwefel	114	„
Wasser	400	„
Kaliumhydrat	75	„

während mehrerer Stunden zusammenreibt. Die entstehende Masse ist schwarz, wird aber schön roth, wenn man sie eine Zeit lang einer Temperatur von 50^0 aussetzt; man schreibt die schöne Färbung des Vermillon den bei der Reaction gebildeten alkalischen Schwefelverbindungen zu. Der Vermillon und Zinnober werden in der Malerei angewendet.

Quecksilberprotoxyd. Das Protoxyd kommt unter zwei Formen vor, gerade wie es zwei Arten von Quecksilbersulfid oder Jodid giebt. Die eine ist gelb, die andere roth. Man erhält das Quecksilberprotoxyd in seiner gelben Modification, wenn man ein Maximumquecksilbersalz durch eine lösliche Base fällt.

$$\underset{\text{Quecksilber-bichlorid.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kalium-chlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Quecksilber-protoxyd.}}{Hg''O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Der so erhaltene Niederschlag ist wasserfrei; man bringt ihn auf ein Filter, wascht und trocknet ihn.

Das rothe Oxyd lässt sich darstellen entweder, indem man Quecksilber an der Luft erhitzt, oder indem man Mercuro- oder Mercurinitrat glüht. Das von dem Maximumnitrat herrührende Oxyd ist rother als das vom Glühen des Minimumnitrats herrührende.

Das Verfahren, nach welchem man zur Darstellung des Oxydes Quecksilber an der Luft erhitzt, ist heute nicht mehr gebräuchlich.

Man nannte das so dargestellte Oxyd *oxydatum per se*, welchen Namen das Quecksilberprotoxyd noch heute in den Apotheken trägt.

Das Quecksilberprotoxyd zersetzt sich bei 400°, so dass zwischen der Temperatur, bei welcher das Metall sich oxydirt, und der, bei welcher es reducirt wird, kaum ein Unterschied von 50° ist.

Das Oxyd scheint sich in zwanzig- bis dreissigtausend Theilen Wassers zu lösen; die Lösung hat auf Lakmus keine Einwirkung; fügt man jedoch Kochsalz hinzu, so erhält das Gemenge eine stark alkalische Reaction, indem Quecksilberchlorid und Natriumhydrat entstehen. Das blaue Licht scheint reducirend auf das Quecksilberprotoxyd zu wirken; das weisse Licht ist ohne Einwirkung.

Lässt man Ammoniak auf das gelbe Oxyd einwirken, so verbinden sich beide Körper ohne Farbenveränderung mit einander. Das so gebildete Produkt ist eine starke Base, die sich mit Säuren ohne Zersetzung zu wohl charakterisirten Salzen vereinigt, die man Mercurammoniumsalze nennt. Die Base hat die Zusammensetzung:

$$(Hg''O)_3N_2Hg''H_4 + 3H_2O.$$

Nimmt man an, dass das darin enthaltene Wasser Krystallwasser sei, so könnte man das Mercurammoniumoxyd durch folgende Formel darstellen:

$$\left.\begin{matrix} Hg'' \\ (Hg''OH)' \\ (Hg''OH)' \\ (Hg''OH)' \\ H' \end{matrix}\right\} N_2 + 3\,aq.$$

Es würde dies ein zweimal condensirtes Ammoniak sein, in welchem das zweiatomige Hg'' an der Stelle von H_2 stände und in welchem 3H durch dreimal den einatomigen Rest (Hg''OH) ersetzt sind.

$$\overset{O}{\text{Hg}\;\text{H}} = (Hg''OH)'$$

Mercurinitrat $Hg''\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}\right.$. Löst man Quecksilber in einem Ueberschuss von kochender Salpetersäure und lässt die concentrirte Lösung unter der Luftpumpe verdunsten, so bilden sich Krystalle des basischen Maximumquecksilbernitrats, während unkrystallisirtes, neutrales Quecksilbernitrat in Lösung bleibt; durch Wasser wird ein anderes basisches Nitrat aus dieser Flüssigkeit herausgefällt.

Mercurisulfat $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Hg'' \end{matrix}\right\} O_2$. Dieses Salz wird dargestellt, indem man

kochende Schwefelsäure im Ueberschuss auf metallisches Quecksilber wirken lässt; es setzt sich als weisses krystallinisches Pulver oder in kleinen Nadeln ab. Durch Wasser wird es zu einem weissen basischen Salz zersetzt, welches man in der Medizin mineralischen Turbith nennt. Diese Substanz giebt beim längeren Kochen mit Wasser die Elemente des Schwefeligsäureanhydrids ab, wobei ein aus Quecksilberprotoxyd bestehender Rückstand bleibt. Der mineralische Turbith hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ \left(\begin{matrix} Hg \\ Hg \\ Hg \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \end{matrix}\right)'' \end{matrix}\right\} O_2$$

Minimumquecksilberverbindungen, Mercuroverbindungen.

Quecksilberprotochlorid, Mercurochlorid, Calomel Hg_2Cl. Das Quecksilberprotochlorid wird dargestellt entweder durch Zusammenreiben des Bichlorids mit Quecksilber, oder Destillation eines Gemenges von Mercurosulfat mit Natriumchlorid.

1) $$\underset{\text{Quecksilber-bichlorid.}}{Hg''Cl_2} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg''} = \underset{\text{Quecksilber-protochlorid.}}{Hg_2Cl_2}$$

2) $$\underset{\text{Minimum-quecksilbersulfat.}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Hg_2'' \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Natrium-chlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Natrium-sulfat.}}{\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Quecksilber-protochlorid.}}{Hg_2Cl_2}$$

Auch erhält man das Salz, wenn man ein lösliches Mercurosalz durch Chlorwasserstoffsäure oder ein in Wasser gelöstes Chlorid fällt.

$$\underset{\text{Mercuronitrat.}}{Hg_2''\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Mercuro-chlorid.}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Salpeter-säure.}}{2HNO_3}$$

Das Mercurochlorid nennt man Calomel. Destillirt man den Calomel und fängt seine Dämpfe in einem lufterfüllten Apparat auf, so tritt die Luft im Augenblick des Festwerdens zwischen die Moleküle, wodurch man die Verbindung als Pulver erhält, und als feines Pulver muss die Verbindung in den Apotheken vorräthig sein, da der Calomel in dieser Form leichter von dem auf den thierischen Organismus höchst schädlich einwirkenden Sublimat befreit werden kann.

Das Mercurochlorid wirkt purgirend auf den Organismus; in schwachen und häufig wiederholten Dosen gegeben, ruft es den Quecksilberspeichelfluss hervor.

Das Mercurochlorid krystallisirt durch Sublimation in quadratischen, in Octaeder endigenden Prismen.

Das Quecksilberprotochlorid ist weiss, zersetzt sich im Licht in Quecksilber und Sublimat.

$$\underset{\text{Quecksilber-protochlorid.}}{Hg_2Cl_2} = \underset{\text{Quecksilber-bichlorid.}}{HgCl_2} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

Eine ähnliche Zersetzung scheint vor sich zu gehen, wenn man dasselbe in Dampfform überführt; denn der Calomel ist einer der Körper, deren Dampfdichte eine Ausnahme von dem Avogadroschen Gesetz zu machen scheint, da sie halb so gross ist, als sie sein müsste. Diese Anomalie erklärt sich ähnlich wie beim Ammoniumchlorid durch Annahme einer Spaltung.

Calomel ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird die Verbindung zersetzt. Erstere Säure verwandelt dieselbe in ein Gemenge von Bichlorid und Mercurinitrat, während das Mercurochlorid durch die letztere Säure vollständig in Bichlorid umgewandelt wird. Mit alkalischen Chloriden erhitzt, verwandelt sich der Calomel vollständig in corrosiven Sublimat. Da die Einwirkung schon bei einer Temperatur von 38—40° vor sich gehen kann, wenn organische Substanzen daneben vorhanden sind, hauptsächlich aber bei Gegenwart von Säuren und dem Sauerstoff der Luft, so ist diese Thatsache für den Arzt von grosser Wichtigkeit. Weil sich im Magen stets Säuren, Luft und organische Substanzen befinden, so muss man sich hüten, zu gleicher Zeit mit dem Calomel Chloride der Alkalien zu geben, da dann die Bildung des höchst giftigen Sublimats im Magen begünstigt werden könnte.

Mit Ammoniak verwandelt sich der Calomel in eine schwarze Masse von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} Hg_2'' \\ Hg_2'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2 = Hg_4N_2H_4,Cl_2$$

Quecksilberprotobromid Hg_2Br_2. Dieses Salz wird wie das Protochlorid dargestellt und besitzt analoge Eigenschaften; es hat keine Anwendung.

Quecksilberprotojodid Hg_2J_2. Es lässt sich durch Fällen von Mercuronitrat durch Kaliumjodid darstellen.

$$Hg_2''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O\Big) + Hg_2''J_2$$

Mercuronitrat. Kaliumjodid. Kaliumnitrat. Quecksilber-protojodid.

Da das Mercuronitrat stets sauer ist, so wird während der Reaction Jod frei, welches einen Theil des Protojodids in Bijodid verwandelt, desshalb ist es zur Reindarstellung des Protojodids vortheilhafter, 200 Theile Quecksilber und 127 Theile Jod unter Alkohol zusammenzureiben.

Das Quecksilberprotojodid hat eine grünlich gelbe Farbe. Durch sehr schnelles Erhitzen lässt es sich unzersetzt verflüchtigen, während es beim langsamen Erhitzen unter Abgabe der Hälfte seines Metalles in das Bijodid übergeht.

Das Quecksilberprotojodid ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; mit Jodiden der Alkalien erhitzt, entsteht Quecksilber, während sich zu gleicher Zeit Bijodid und darauf ein Doppeljodid bildet. Das Quecksilberprotojodid bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Zahl pharmaceutischer Quecksilberpräparate für den inneren Gebrauch.

Quecksilbersubsulfid Hg_2S. Dieser Körper ist sehr unbeständig und bildet sich beim Fällen eines Mercurosalzes durch Schwefelwasserstoff.

$$Hg_2''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + Hg_2''S$$

Mercuronitrat. Schwefelwasserstoff. Salpetersäure. Quecksilbersubsulfid.

Doch setzt es sich fast augenblicklich in metallisches Quecksilber und Quecksilberprotosulfid um.

$$Hg_2''S = Hg + Hg''S$$

Quecksilbersubsulfid. Quecksilber. Quecksilberprotosulfid.

Das Quecksilbersubsulfid hat eine schwarze Farbe.

Quecksilbersuboxyd Hg_2O. Das Suboxyd ist ein schwarzes Pulver, welches man durch Fällen des Mercuronitrats mit Kaliumhydrat darstellt.

$$Hg_2''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2\left(\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Hg_2O$$

Mercuronitrat. Kaliumhydrat. Kaliumnitrat. Wasser. Quecksilbersuboxyd.

Es ist gerade so unbeständig wie das Subsulfid und zersetzt sich in derselben Weise wie letzteres, d. h. in Quecksilber und Protoxyd.

$$\underset{\text{Quecksilber-subsulfid.}}{Hg_2''O} = \underset{\text{Quecksilber-protoxyd.}}{Hg''O} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

Mercuronitrat $\left.\begin{matrix}(NO_2)_2\\Hg_2''\end{matrix}\right\}O_2$. Man stellt diesen Körper dar, indem man Quecksilber in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure zusammenbringt. Nach einiger Zeit setzen sich schöne rhombische Tafeln des monoklinoedrischen Systems ab. Das Salz löst sich in wenig Wasser auf; ist ein Ueberschuss von Wasser vorhanden, so fällt ein basisches Salz nieder, während ein Theil des neutralen Salzes in Folge der freigewordenen Salpetersäure gelöst wird. Bringt man verdünnte Salpetersäure in der Kälte mit einem grossen Ueberschuss von Quecksilber zusammen, so bildet sich ein condensirtes Salz, welches grosse farblose Krystalle bildet. Die Formel dieses Salzes ist:

$$\begin{matrix}Hg_2''ONO_2\\Hg_2''\}\,O\\Hg_2''\}\,O\\ONO_2\end{matrix}$$

Mercurosulfat $\left.\begin{matrix}SO_2''\\Hg_2\end{matrix}\right\}O_2$. Dieses Salz wird nur zur Darstellung des Calomels gebraucht; man verwandelt 8 Theile Quecksilber in Mercurisulfat, welches man dann mit einer der angewandten gleichen Gewichtsmenge Metall zusammenreibt.

Erkennungsmerkmale der Quecksilbersalze.

1) Sie geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Ammoniumsulfid und kochender Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

2) Ein Kupferstreifen scheidet aus ihren Lösungen metallisches Quecksilber ab, welches sich mit dem Kupfer amalgamirt und diesem eine weisse Farbe ertheilt. Durch Erhitzen kann man dem Kupfer seine ursprüngliche Farbe wiedergeben, da sich das Quecksilber dann verflüchtigt; letzteres kann man, wenn man will, als flüssiges Quecksilber condensiren.

Folgende Kennzeichen unterscheiden die Maximum- und Minimumsalze dieses Metalls von einander:

1) Kaustische Alkalien und Ammoniak bringen in den Minimumsalzen einen schwarzen, aus Quecksilbersuboxyd bestehenden

Niederschlag hervor, der sich aber fast augenblicklich in Quecksilber und Quecksilberprotoxyd verwandelt.

$$\underset{\text{Quecksilber-suboxyd.}}{Hg_2O} = \underset{\text{Quecksilber-protoxyd.}}{HgO} + \underset{\text{Queck-silber.}}{Hg}$$

Die Maximumsalze werden durch Alkalien als gelbes, bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Protoxyd gefällt.

2) Lösliche Chloride und Chlorwasserstoffsäure rufen in der Lösung eines Minimumsalzes einen weissen, aus Protochlorid bestehenden Niederschlag hervor. Maximumsalze dagegen werden von diesen Reagentien nicht verändert.

3) Lösliche Jodide geben mit den Minimumsalzen einen grünlich gelben, aus Protojodid bestehenden Niederschlag, während die Maximumsalze als ein orangerother, im Ueberschuss des Quecksilbersalzes oder des alkalischen Jodids löslicher Niederschlag gefällt werden.

Allgemeine Bemerkungen über die Gruppe der zweiatomigen Metalle.

Nur unter Annahme der hier angenommenen Atomgewichte tritt die Zweiatomigkeit der von uns soeben besprochenen Metalle zu Tage, die bei Annahme der alten Atomgewichte nicht ersichtlich wird. Es ist daher klar, dass die Feststellung der wahren Atomgewichte von grosser Wichtigkeit ist und auf guten Grundlagen beruhen muss.

Diese Atomgewichte basiren auf Gesetzen, die bereits früher besprochen worden sind. Alle Methoden geben übereinstimmende Resultate und bestätigen sich unter einander.

1) Diese Atomgewichte leiten sich alle und ohne jegliche Ausnahme von dem Gesetz von Dulong und Petit über die specifischen Wärmen ab (cf. pag. 33).

2) Das Quecksilber bildet mit organischen Radikalen, z. B. mit Aethyl, eine, offenbar zwei Aethylmoleküle enthaltende Verbindung, da man in dieser die Hälfte und nie weniger als die Hälfte des Radikals durch Chlor, Brom oder Jod ersetzen kann.

Fährt man weiter nach Substitution von Chlor, Brom oder Jod an Stelle des ersten Aethylmoleküls fort, diese Elemente zum zweiten

Mal dem zweiten Molekül dieses zusammengesetzten Radikals zu substituiren, so erhält man Quecksilberbromid, -Chlorid und -Jodid, in welchen man nothwendig zwei Atome Brom, Chlor oder Jod annehmen muss. Dieser Schluss wird noch ausserdem durch die Dampfdichte des Quecksilbers und das daraus für dasselbe abgeleitete Molekulargewicht bestätigt.

Ferner giebt das Quecksilberbichlorid sehr glatte doppelte Zersetzungen, durch welche andere Quecksilberverbindungen derselben Ordnung hervorgebracht werden, wie z. B. das Protoxyd und die Maximumsalze. Bei allen diesen Verbindungen tritt stets dieselbe Menge Quecksilber in Wirkung.

Freilich kann man das Quecksilberbichlorid auch in das Protochlorid umwandeln, man erhält aber durch diese Umwandlung einen Körper, in welchem wenigstens dieselbe, wahrscheinlich aber die doppelte Quecksilbermenge auftritt.

Aus allen diesen Betrachtungen folgt, dass die geringste Menge Quecksilber, die aus einer Verbindung in die andere durch doppelte Zersetzung übergehen kann, gleich 200 ist; mit anderen Worten: 200 ist das Atomgewicht des Quecksilbers.

3) Das Kupfer hat zwei Verbindungsstufen, die mit den entsprechenden Quecksilberverbindungen in den allernächsten Beziehungen stehen. Hieraus schliesst man, dass diese Verbindungen Formeln besitzen, welche denen der Quecksilberverbindungen analog sind, folglich muss das Kupferbichlorid $CuCl_2$ geschrieben werden und aus dieser Formel leitet sich für das Kupfer das Atomgewicht 63 ab.

4) Das Kupfersulfat kann mit Alkalisulfaten Doppelsulfate bilden, die mit den entsprechenden Salzen des Cadmiums, Zinks, Magnesiums, Strontiums, Bariums und wahrscheinlich auch des Calciums (für welches letztere Metall die experimentelle Bestätigung fehlt) isomorph sind. Alle diese Salze krystallisiren mit 6 Molekülen Wasser.

Die Salze der genannten Metalle sind ebenfalls mit anderen Salzen, wie z. B. den einfachen Sulfaten, isomorph und krystallisiren dann bald mit 7, bald mit 5 Molekülen Wasser und haben stets dieselbe Gestalt, wenn sie dieselbe Menge Wasser enthalten.

Ferner hat man bei mehreren von ihnen den Isomorphismus der Carbonate, Chlorate, Bromate, der Wolframsäuresalze etc. beobachtet.

Aus dem zwischen den Verbindungen der verschiedenen eben genannten Metalle bestehenden Isomorphismus muss man nach dem Mitscherlich'schen Gesetz schliessen, dass alle diese Verbindungen durch ähnliche Formeln ausgedrückt werden müssen, und hieraus

folgen für diese Metalle die hier angenommenen Atomgewichte, die noch ausserdem mit ihrer Wärmecapacität im Einklange stehen.

So kommt Alles, nämlich die aus der Dampfdichte abgeleiteten Beziehungen, ferner die von dem Gesetz von Dulong und Petit, von dem Gesetz von Mitscherlich herrührenden Betrachtungen, ferner Schlüsse, die auf die chemische Zusammensetzung basirt sind, überein, um uns die neuen Atomgewichte und mit diesen die Zweiatomigkeit der von uns besprochenen Metalle als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdruck zu bezeichnen.

Wegen des Isomorphismus der Magnesiumverbindungen mit denen des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Calciums, Bariums und Strontiums hat man der Gesammtheit dieser Metalle den Namen Magnesiumreihe gegeben; dieser fügt man häufig gewisse vieratomige Metalle, wie das Mangan, das Nickel, das Eisen, das Kobalt hinzu, da diese ebenfalls nicht gesättigte Minimumverbindungen bilden, die sowohl durch dieselben Formeln wie die vorher genannten Metalle dargestellt, als auch mit ihnen isomorph sind. Auf alle Fälle hat man diese vier Metalle, die sich durch ihre Maximumverbindungen vollständig von den anderen entfernen, in eine andere Gruppe setzen müssen. Dadurch wird aber ihr Isomorphismus mit den wahren Metallen der Magnesiumreihe nicht geändert, der auch den Formeln, durch welche man heute ihre Minimumverbindungen darstellt, nicht widerspricht, ebensowenig, wie das davon abgeleitete Atomgewicht.

Dritte Gruppe: Dreiatomige Metalle.

Von den dreien zu dieser Gruppe gehörigen Metallen, dem Gold, dem Thallium und dem Vanadium, betrachten wir nur ersteres.

Gold $\left.\begin{matrix} Au''' \\ Au''' \end{matrix}\right\}$

Atomgewicht = 196.5. Wahrscheinliches Molekulargewicht = 393.0.

Das Gold findet sich gediegen, bald in regulären Würfeln oder Octaedern krystallisirt, bald in isolirten Klumpen; manchmal ist es rein, häufiger aber findet man es mit Silber, Platin, Rhodium etc. vereinigt.

Durch Einwirkung von Quecksilber auf das Golderz löst man das Gold und das Silber; das so erhaltene Amalgam wird dann destillirt, wobei eine Legirung von Gold und Silber zurückbleibt.

Diese wird während 24 bis 30 Stunden mit einem aus Kochsalz und Ziegelmehl bestehenden Cement erhitzt, wodurch das in dem Gemenge enthaltene Silber fast vollständig in Silberchlorid übergeht, welches man weiter in schon besprochener Weise verarbeitet. Wahrscheinlich wirkt bei dieser Operation der Kiesel zugleich mit der atmosphärischen Feuchtigkeit auf das Kochsalz und die auf diese Weise entstehende Chlorwasserstoffsäure verwandelt das Silber in das Chlorid.

Will man das Gold absolut rein haben, so verwandelt man es durch Auflösung in Königswasser in das Chlorid und setzt zu diesem eine Lösung von Minimumeisensulfat und etwas Chlorwasserstoffsäure. Das auf diese Weise in Form eines braunen Staubes gefällte, sehr reine Gold kann man dann durch Zusammenschmelzen in eine compactere Masse vereinigen.

Das Gold ist gelb, oder besser roth, denn ein von dem Metall ausgehender Lichtstrahl, der vor seinem Eintritt in's Auge mehrere Male auf seiner Oberfläche reflectirt wurde, hat diese Farbe. Im durchscheinenden Licht gesehen, hat es eine grüne Farbe.

Königswasser löst es leicht in der Hitze; auch durch Selensäure wird es angegriffen; andere Säuren wirken auf das Metall nicht ein.

Der Schmelzpunkt des Goldes liegt ungefähr bei 1100^0, es ist das hämmerbarste und ductilste aller Metalle; seine Zähigkeit steht der des Eisens, des Platins und des Silbers nach; es lässt sich mit Leichtigkeit kalt bearbeiten.

Chlor und Brom greifen es selbst in der Kälte stark an.

Das spec. Gewicht des Goldes beträgt 19.5; das Metall ist weich und muss, um bequem bearbeitet werden zu können, mit Silber oder Kupfer legirt werden.

Als dreiatomiges Metall kann das Gold sich mit drei einatomigen Atomen unter Bildung einer gesättigten oder nur mit einem einzigen dieser Atome unter Bildung einer nicht gesättigten Verbindung vereinigen. Bekannt sind:

das Goldprotochlorid	$AuCl$
das Goldprotojodid	AuJ
das Goldperchlorid	$Au'''Cl_3$
das Goldperbromid	$Au'''Br_3$ etc.

Da eine ungerade Zahl von Chloratomen im Allgemeinen nicht durch Sauerstoff oder andere zweiatomige Körper ersetzt werden kann, findet man in den Goldoxyden und Sulfiden zwei Goldatome, wie man aus Folgendem ersieht:

Man kennt:

ein Goldprotoxyd . . . . . $\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}O$

und ein Goldsesquioxyd . . . $\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}O_3$

ein Goldprotosulfid . . . . . $\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}S$

und ein Goldsesquisulfid . . . $\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\}S_3$

Goldperchlorid $Au'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. Das Goldperchlorid wird durch Auflösen von Gold in Königswasser dargestellt; nach vollständiger Lösung concentrirt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Unterbricht man das Eindampfen, sobald sich aus der Lösung beim Erkalten Krystalle absetzen, so erhält man Nadeln, die aus einer Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorid bestehen. Erhitzt man dagegen bis zur vollständigen Trockne, so erhält man das Goldchlorid als gelbe geschmolzene Masse, die beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Bei 160° giebt das Goldperchlorid $^2/_3$ seines Chlors ab und geht in das in Wasser unlösliche Protochlorid über, welches letztere sich selbst noch unter 200°, unter Abscheidung von metallischem Gold, zersetzt.

Das Goldperchlorid ist in Wasser sehr löslich, es ertheilt demselben eine schön gelbe Farbe. Schüttelt man eine solche wässerige Lösung mit Aether, so löst dieser das Goldperchlorid auf, während gleichzeitig das Wasser entfärbt wird.

Das Goldperchlorid ist demnach in Aether noch löslicher als in Wasser.

Im Lichte zersetzt sich das Goldperchlorid langsam, indem sich auf den Wänden des Gefässes, welches eine Lösung dieses Salzes enthält, metallisches Gold absetzt.

Durch reducirende Mittel, wie z. B. durch Ferrosulfat oder Oxalsäure, wird das Perchlorid unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt.

$$\underset{\text{Goldperchlorid.}}{2Au'''Cl_3} + \underset{\text{Ferrosulfat.}}{6\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{basisches Ferrisulfat.}}{3\left(\left.\begin{matrix}(SO_2'')_2\\Fe_2^{VI}\\H_2\end{matrix}\right\}O_6\right)} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Gold.}}{\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}}$$

$$2AuCl_3 + 3\left(\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\Big\} O_2\right) = 6CO_2 + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\Big\}$$

Gold-perchlorid. Oxalsäure. Kohlensäure-anhydrid. Chlorwasser-stoffsäure. Gold.

Das aus dem Goldperchlorid vermittelst Zinnprotochlorid reducirte Gold ist nicht rein. Der hierbei entstehende Niederschlag enthält neben Gold noch Zinn und Sauerstoff; derselbe ist bekannt unter dem Namen: Goldpurpur von Cassius.

Das Goldperchlorid bringt auf der Haut violette Flecken hervor, indem das Salz durch die Haut reducirt wird.

Das Goldperchlorid bildet mit andern metallischen Chloriden Doppelverbindungen, von welchen die Doppelverbindungen des Goldperchlorids mit den Chloriden der Alkalien die am besten charakterisirten sind. Ihre Formeln sind:

$Au'''Cl_3,KCl + 5$ aq. = Goldkaliumdoppelchlorid;
$Au'''Cl_3,NaCl + 4$ aq. = Goldnatriumdoppelchlorid;
$Au'''Cl_3,NH_4Cl + 2$ aq. = Goldammoniumdoppelchlorid.

Solche Chloride sind entweder Molekularverbindungen oder das Chlor tritt in ihnen trivalent auf.

Ammoniak giebt mit einer wässerigen Lösung von Goldperchlorid einen explosiven Niederschlag, der Chlor, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Gold enthält. Lässt man diesen Niederschlag noch längere Zeit in Berührung mit Ammoniak, so verliert die Verbindung, indem sie noch explosiver wird, ihr sämmtliches Chlor. Sie scheint dann die Formel:

$$Au_2O_3,N_2H_6,H_2O$$

zu haben.

Goldperbromid $Au'''Br_3$. Man stellt diese Verbindung ähnlich wie das Goldperchlorid dar, indem man Gold in einem Königswasser auflöst, das an Stelle der Chlorwasserstoffsäure Bromwasserstoffsäure enthält. Das Goldperbromid ist in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Chlorid ähnlich.

Goldprotojodid $Au'''J$. Das Goldperjodid ist nicht bekannt; man erhält dagegen durch doppelte Zersetzung ein Goldprotojodid.

Goldsesquioxyd Au_2O_3. Versetzt man eine Goldchloridlösung mit einem Alkalihydrat, so bildet sich zunächst kein Niederschlag, derselbe erscheint aber, sobald man die Lösung kocht und dann Essigsäure hinzufügt. Dieser Niederschlag besitzt, gehörig getrocknet, die Zusammensetzung Au_2O_3.

Das Goldsesquioxyd ist in Chlor- und Bromwasserstoffsäure löslich, indem Goldperchlorid oder Goldperbromid entsteht. Durch Fluorwasserstoffsäure oder Sauerstoffsäuren wird es nicht angegriffen. In den Hydraten der Alkalien ist es leicht löslich. Man hat hiernach das Goldsesquioxyd als ein Säureanhydrid anzusehen.

Folgende Gleichungen erklären die Bildung dieser Verbindung:

1)
$$\underset{\text{Goldperchlorid.}}{Au'''Cl_3} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$
$$= \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kaliumaurat.}}{\left.\begin{matrix}Au'''\\K_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

2)
$$\underset{\text{Kaliumaurat.}}{\left.\begin{matrix}Au'''\\K_3\end{matrix}\right\}O_3} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Goldhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Au'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

3)
$$\underset{\text{Goldhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Au'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Goldsesquioxyd. (Goldsäureanhydrid.)}}{Au_2O_3}$$

Das Kaliumaurat $K_3Au'''O_3$ krystallisirt mit drei Molekülen Wasser.

Goldprotoxyd Au_2O. Durch Zersetzung von Goldprotochlorid vermittelst Alkalihydraten erhält man das Goldprotoxyd als unlösliches, tief violett gefärbtes Pulver, welches sich bei etwa 250° unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

$$\underset{\text{Goldprotochlorid.}}{2AuCl} + \underset{\text{Natriumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Natriumchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Goldprotoxyd.}}{Au_2O}$$

Das Goldprotoxyd geht weder mit Basen noch mit Sauerstoffsäuren doppelte Zersetzung ein; Chlorwasserstoffsäure zerlegt die Verbindung, indem unter Freiwerden von metallischem Gold Goldperchlorid in Lösung tritt. Auch ist eine Doppelverbindung von Goldhyposulfit und Natriumhyposulfit bekannt, deren Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}S_2O''\\Na\\Au'\end{matrix}\right\}O_2$ ist.

Das Gold tritt in dieser Verbindung wie in allen Minimumverbindungen als monovalent auf.

In dieser Verbindung lässt sich das Gold nicht direkt erkennen, indem sich seine Anwesenheit weder durch Ferrosulfat noch durch [Zi]nnprotochlorid nachweisen lässt.

Behandelt man eine Lösung dieser Verbindung mit Bariumchlorid, so scheidet sich ein Doppelhyposulfit von Gold und Barium ab, aus welcher Verbindung sich durch Schwefelsäure das Barium abscheiden lässt, wobei das Goldhyposulfit zurückbleibt.

Das Doppelhyposulfit des Goldes und Natriums wird zum Fixiren der photographischen Bilder angewandt.

Goldsesquisulfid Au_2S_3 und **Goldprotosulfid** Au_2S. Leitet man einen Schwefelwasserstoffstrom durch eine kalte Lösung von Goldperchlorid, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Goldsesquisulfid; erhitzt man die Lösung von Goldperchlorid, so entsteht unter denselben Bedingungen ein Niederschlag von Goldprotosulfid.

Diese Sulfide sind wahre Säureanhydrosulfide, die mit den Sulfhydraten der Alkalien durch doppelte Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff in lösliche Sulfosalze übergehen.

$$\underset{\text{Goldsesqui-sulfid.}}{Au_2S_3} + \underset{\text{Kaliumsulf-hydrat.}}{6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}S\right)} = \underset{\text{Kaliumsulfaurat.}}{2\left(\begin{matrix}Au'''\\K_3\end{matrix}\Big\}S_3\right)} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right)}$$

Reactionen der Goldsalze. In der Analyse weist man die Goldsalze durch folgende ihnen zukommende charakteristische Eigenschaften nach:

1) Das Goldperchlorid ist zerfliesslich, Aether übt auf dasselbe noch eine grössere Anziehung als Wasser aus. Schüttelt man eine wässrige Lösung von Goldchlorid mit Aether, so geht das Salz aus der wässerigen Lösung in den Aether über.

2) Goldsalze werden durch Alkalicarbonate nicht gefällt; Ammoniumcarbonat ruft in denselben einen unter dem Namen Knallgold bekannten explosiven Niederschlag hervor.

3) Kalium- und Ammoniumsalze fällen die Goldsalze nicht.

4) Minimumeisensulfat reducirt das Goldchlorid schnell, besonders, wenn man vorher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzufügte. Das Gold fällt dann als braunes Pulver nieder.

5) Goldsalze werden durch lösliche Jodide gefällt.

6) Zinnprotochlorid fällt die Goldsalze. Sind die Lösungen verdünnt und enthält das Zinnprotochlorid etwas Perchlorid, so nimmt der Niederschlag eine schöne Purpurfarbe an. (Goldpurpur von Cassius.)

Vierte Gruppe: Vieratomige Metalle.

Aluminium Al.

Atomgewicht = 27.5. Molekulargewicht unbekannt.

Zur Darstellung des Aluminiums zersetzt man entweder wasserfreies Aluminiumchlorid in der Hitze durch Natrium, oder man unterwirft das geschmolzene Aluminiumnatriumdoppelchlorid der Einwirkung des elektrischen Stromes. Bei beiden Prozessen muss man nachher das Metall durch eine oder mehrere Schmelzungen vereinigen. Das hierbei angewandte Flussmittel ist das Natrium- und Aluminiumdoppelchlorid.

Das Aluminium hat eine weisse Farbe, die zwischen der des Zinks und des Silbers steht; es ist sehr hämmerbar, sehr ductil und von grosser Zähigkeit; es ist hellklingend, ein guter Leiter der Elektricität und schmilzt bei einer Temperatur, welche die Schmelztemperatur des Zinks übertrifft, ohne die des Silbers zu erreichen.

Das spec. Gewicht des Aluminiums beträgt 2.56, dasselbe kann durch Auswalzen bis zu 2.67 steigen.

Das Aluminium oxydirt sich direkt bei keiner Temperatur; es zersetzt das Wasser in der Weissglühhitze, wobei Thonerde entsteht. Salpeter- und Schwefelsäure greifen es nur an, wenn man die Säuren bis zu ihrer Siedetemperatur erhitzt; dagegen wird es von Salzsäure leicht aufgelöst.

Das Aluminium löst sich in Lösungen starker Basen, z. B. in Kalium- und Natriumhydrat, wo sich unter Freiwerden von Wasserstoff ein alkalisches Aluminat bildet.

Man kann auch Verbindungen des Aluminiums mit Kohlenstoff oder Silicium darstellen, die dem Gusseisen analog sind.

Das Aluminium amalgamirt sich nicht mit Quecksilber. Seine Legirung mit dem Kupfer hat die Eigenschaft, bei dunkler Rothglühhitze ähnlich wie Eisen schweissbar zu werden.

Man kennt keine Verbindungen, in welche ein einziges Aluminiumatom eintritt; es sind stets zwei Atome dieses Körpers, denen wir bei den Reactionen begegnen. Man könnte hierdurch versucht werden, das dem Aluminium hier zugetheilte Atomgewicht zu verdoppeln, doch lässt der Isomorphismus der Aluminium- und Maximumeisenverbindungen über die wahre Formel der Aluminiumsalze keinen Zweifel

und beweist die Existenz der Gruppe Al_2 in den Aluminiumverbindungen.

Da jedes Atom Aluminium vieratomig ist und sich zwei Atome irgend eines Körpers nur unter Austausch von wenigstens zwei Atomigkeiten verbinden können, so muss die Gruppe Al_2 sechsatomig sein, und ist es in der That. Man kennt Verbindungen, die durch die Vereinigung des Aluminiums mit einatomigen Radikalen, wie z. B. mit Chlor, Brom etc. entstehen. Alle diese Verbindungen lassen sich unter der allgemeinen Formel Al_2R_6 zusammenfassen. Gleichweise kennt man Verbindungen des Aluminiums mit zweiatomigen Metalloiden, wie z. B. mit Sauerstoff und Schwefel; sie werden durch die allgemeine Formel $Al_2R''_3$ dargestellt.

Verbindungen des Aluminiums mit den einatomigen Metalloiden.

Aluminiumchlorid. Dieser Körper wird dargestellt, indem man einen trocknen Chlorstrom über kleine poröse, aus Aluminiumoxyd und Kohle bestehende Kugeln leitet, welche man zur Rothgluth erhizt.

$$\underset{\text{Aluminiumoxyd.}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Kohle.}}{3C} + \underset{\text{Chlor.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3CO} + \underset{\text{Aluminiumchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Al_2\\Cl_6\end{matrix}\right\}}$$

Man nimmt die Operation in einem Apparat vor, der dem zur Darstellung des Siliciumchlorids gebräuchlichen ähnlich ist, mit dem einzigen Unterschiede, dass man in diesem Falle wegen der geringen Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids den Kühlapparat durch eine mit einer Röhre versehene Glocke ersetzt. Diese ist mit ihrer grossen Oeffnung in einen Trichter gekittet, der mit seiner engen Oeffnung in den Hals der Retorte, wo die Reaction vor sich geht, eingepfropft ist. In dieser Glocke condensirt sich das Chlorid.

Das poröse Gemenge von Kohle und Aluminiumoxyd wird dargestellt, indem man einen aus Oel, Kohle und Aluminiumoxyd gemachten Teig glüht; mengt man diesem Teig eine hinreichende Menge Natriumchlorid bei, so erhält man statt des Aluminiumchlorids das Doppelchlorid $Al_2Cl_6,(NaCl)_2$, welches ausschliesslich zur Darstellung des Aluminiums dient.

Das Aluminiumchlorid krystallisirt in farblosen, oft durchsichtigen Blättchen; es schmilzt leicht und siedet nach Liebig bei 180°. An der Luft stösst es unangenehme Dämpfe aus; es ist zerfliesslich und giebt bei seiner Lösung in Wasser viel Wärme ab. Die wässerige

Lösung dieser Verbindung setzt sich beim Verdampfen in Chlorwasserstoffsäure und Aluminiumhydrat um.

$$Al_2Cl_6 + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}Al_2\\H_6\end{matrix}\Big\}O_6$$

Aluminium-chlorid. Wasser. Chlorwasserstoffsäure. Aluminiumhydrat.

Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, den Körper durch Lösen des Aluminiumhydrats in Chlorwasserstoffsäure darzustellen, da man auf diese Weise nur das wasserhaltige Chlorid erhält, welches sich nicht trocknen lässt.

Aluminiumfluorid Al_2Fl_6. Deville hat diesen Körper in Würfeln krystallisirt erhalten. Zum Zwecke seiner Darstellung erhitzt man in einem Graphitrohr, welches man von aussen durch ein Rohr aus Steingut geschützt hat, Aluminiumoxyd, welches man vorher mit Flusssäure besprengt und dann wieder getrocknet hatte. Während der ganzen Zeit der Operation muss man einen Strom von Wasserstoff durch das Rohr leiten, um die Dämpfe des Aluminiumfluorids, welches erst in der Weissglühhitze flüchtig ist, abzuführen. Zu Ende der Operation findet man an den kalten Stellen des Rohrs schöne Krystalle.

Die bei diesem Apparate gebrauchten Stopfen müssen aus Kohle bestehen; man verschmiert sie mit etwas Erde, die man mit Kuhmist durchgeknetet hat.

Das Aluminiumfluorid ist in Wasser unlöslich und wird auch von den stärksten Säuren nicht angegriffen.

Verbindungen des Aluminiums mit den zweiatomigen Metalloiden.

Aluminiumoxyd oder **Thonerde** Al_2O_3. In der Natur kommt das Aluminiumoxyd krystallisirt im reinen Zustand als Korund vor. Der Saphir und der Rubin sind ebenfalls krystallisirte Thonerde, die durch Spuren metallischer Oxyde gefärbt ist.

Nach Deville lassen sich in folgender Weise künstliche Thonerdekrystalle darstellen:

Man bringt Aluminiumfluorid in einen Tiegel aus Gaskohle und setzt eine mit Borsäure gefüllte Kapelle darauf, bedeckt den Tiegel, stellt ihn in einen zweiten irdenen Tiegel und erhält das Ganze während einer Stunde bei Weissgluth. Dann entfernt man den Tiegel vom Feuer und findet in demselben nach dem Erkalten schöne Korundkrystalle. Bei dieser Operation zersetzen sich das Borsäureanhydrid

und das Aluminiumfluorid gegenseitig, indem Thonerde und Borfluorid entstehen.

B_2O_3	+	Al_2Fl_6	=	$2BFl_3$	+	Al_2O_3
Borsäure-anhydrid.		Aluminium-fluorid.		Borfluorid.		Aluminium-oxyd.

Die Korundkrystalle gehören dem hexagonalen System an.

Die amorphe Thonerde wird entweder durch Glühen von Ammoniakalaun oder durch Glühen von Aluminiumhydrat dargestellt. Die Thonerde schmilzt erst in der Hitze des Knallgasgebläses; es gelang Gaudin auf diesem Wege künstliche Rubinen darzustellen, die sich nur durch ihre grössere Undurchsichtigkeit von den natürlichen Rubinen unterscheiden. Die Thonerde wird durch Lösungen von Alkalien nicht angegriffen und selbst concentrirte Säuren wirken erst nach längerer Zeit auf dieselbe ein. Da das dem Aluminiumoxyd entsprechende Hydrat bald als Säure, bald als Base auftritt, kann man ersteres als indifferentes Anhydrid betrachten.

Aluminiumhydrat $Al_2(OH)_6$. Man stellt das Aluminiumhydrat dar, indem man ein Aluminiumsalz mit Ammoniak fällt und den entstandenen Niederschlag auf einem Filter aufsammelt und wascht; man könnte auch Kalium- oder Natriumhydrat zum Fällen anwenden, würde aber hierdurch das Auswaschen erschweren, da das Aluminiumhydrat stets Spuren der Alkalien zurückhält.

Das Aluminiumhydrat geht mit Säuren unter doppelter Zersetzung in Aluminiumsalze über, indem die Säureradikale an die Stelle des in ihm enthaltenen typischen Wasserstoffes treten. Auch in alkalischen Lösungen löst sich dieses Hydrat auf, indem Aluminate entstehen; es spielt also in Gegenwart starker Säuren die Rolle einer Base, während es in Gegenwart starker Basen als Säure auftritt.

Ammoniak löst nur geringe Mengen Aluminium auf; seine ammoniakalische Lösung setzt, wenn man sie längere Zeit in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt hat, mikroskopische Krystalle ab. Das Aluminiumhydrat kommt in der Natur als Diaspor, Hydrargyllit und Gibbsit vor.

Allotropische Modificationen des Aluminiumhydrats. Kocht man in Wasser suspendirtes Aluminiumhydrat während 24 Stunden, so verändert das Hydrat seine Eigenschaften, ohne eine Umwandelung in seiner Zusammensetzung zu erleiden, es hört auf, in Säuren und Alkalien löslich zu sein und verhält sich dann ähnlich wie das Aluminiumanhydrid.

Neben dieser Modification des Aluminiumhydrats hat Graham noch eine andere, eine lösliche Thonerde erhalten, indem er eine wässrige Lösung von Kaliumaluminat dialysirte. Hierbei geht nur das Kaliumhydrat durch die Membran des Dialysators.

Das lösliche Aluminiumhydrat scheint übrigens nach Graham keine allotropische Modification des gewöhnlichen Hydrats zu sein, sondern eine im hohen Grade condensirte Verbindung.

Kaliumaluminiumdoppelsulfat (Alaun) $\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}(SO_2'')_3\\Al_2^{vi}\end{matrix}\right\}O_6$ + 24 aq. In Ungarn und Italien giebt es ein als Alunit bezeichnetes Mineral, das die Elemente von zwei Molekülen Kaliumsulfat, zwei Molekülen Aluminiumsulfat und fünf Molekülen Aluminiumhydrat enthält. Durch Glühen dieses Minerals geht in dessen Elementen eine Umsetzung vor sich und man erhält durch Auslaugen nach dem Glühen Alaun in Lösung. Dieser Alaun krystallisirt in Würfeln und ist sehr rein; er trägt im Handel den Namen römischer Alaun.

Der Alaun lässt sich auch künstlich darstellen. Zu diesem Zwecke lässt man Schwefelsäure auf Thon einwirken, der aus einem Gemenge von Aluminiumsilicat und Eisensilicat besteht; es setzt sich alsdann Thonerde ab, während die Sulfate von Eisen und Aluminium in Lösung treten. Zu dieser Lösung braucht man nur Kaliumsulfat hinzuzufügen und sie krystallisiren zu lassen, wodurch der Alaun von dem schlecht krystallisirenden Ferrisulfat abgeschieden wird.

Der in dieser Weise dargestellte Alaun krystallisirt in Octaedern, er enthält stets etwas Eisen, welches schadet, wenn man ihn in der Färberei benutzen will. Da der aus Alunit dargestellte cubische Alaun bedeutend reiner ist, so wird er von den Käufern unter letzterer Form vorgezogen.

Die Reinheit des römischen Alauns hängt von der Gegenwart von Aluminiumhydrat im Alunit ab. Da letzteres Hydrat eine stärkere Basis ist als das Ferrihydrat, so geht es mit den in der Flüssigkeit vorhandenen Eisensalzen eine Umsetzung in der Weise ein, dass Eisenhydrat ausfällt und reiner Alaun zurückbleibt.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Fe_2^{vi}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6,\ \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2+24aq}_{\text{Eisenalaun.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Al_2^{vi}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Aluminiumhydrat.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Eisenhydrat.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Al_2^{vi}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6,\ \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2+24aq.}_{\text{Gewöhnlicher Alaun.}}$$

Der Grund der Krystallisation in Würfeln ist die Gegenwart einer kleinen Menge von Aluminiumsubsulfat, denn man erhält, wenn man eine Lösung von cubischem Alaun während längerer Zeit kocht, octaedrische Krystalle, indem zugleich eine geringe Menge von Aluminiumsubsulfat niederfällt.

Sobald man die Ursache kannte, warum der römische Alaun reiner ist und in der bestimmten Krystallform erscheint, war es nicht schwer, den künstlichen Alaun zu reinigen und in der gewünschten Krystallform zu erhalten.

Zu diesem Behufe giesst man eine kleine Menge von Kaliumcarbonat in eine bei 45° gesättigte Alaunlösung; es fällt alsdann etwas Aluminiumhydrat aus. Dieses Hydrat zersetzt die in der Lösung enthaltenen Eisensalze, indem noch überdies etwas Aluminiumsubsulfat entsteht, so dass die Flüssigkeit beim Erkalten Alaun absetzt, der gerade so rein ist und in eben denselben Würfeln krystallisirt, wie der römische Alaun.

Uebrigens braucht der cubische Alaun nicht immer Aluminiumsubsulfat zu enthalten. Lowel hat beobachtet, dass derartige Krystalle ganz frei von diesem basischen Salze sein können. Nach seiner Ansicht hängt die cubische Form der Krystalle von der blossen Gegenwart des basischen Salzes im Augenblick der Krystallisation ab.

Der Alaun ist sehr adstringirend, in kochendem Wasser viel löslicher wie in kaltem. Wenn man ihn erhitzt, schmilzt er zunächst in seinem Krystallwasser und bekommt nachher beim Erkalten ein glasiges Aussehen. Erhitzt man weiter, so verdampft das Wasser, die Substanz bläht sich auf und man erhält eine weisse über den Rand des Tiegels steigende Masse, dieses ist der gebrannte Alaun der Apotheker, Alaun, welcher seiner 24 Moleküle Krystallwasser beraubt ist. In dieser Form klebt der Alaun an der Zunge und ist in geringem Grade kaustisch, man wendet ihn desshalb in der Medizin auch als Aetzmittel an.

Erhitzt man den Alaun auf eine noch höhere Temperatur, so zersetzt er sich; die beiden Sulfate, aus denen er besteht, trennen sich, indem das Kaliumsulfat unverändert bleibt, während das Aluminiumsulfat unter Verlust der Elemente des Schwefelsäureanhydrids zersetzt wird. Die Masse besteht also nach dem Glühen aus einem Gemenge von Thonerde und Kaliumsulfat.

Man kann auch Alaune darstellen, in welchen das Kalium durch andere Alkalimetalle ersetzt ist. Diese Alaune sind sämmtlich unter sich isomorph.

Der Ammoniumalaun hinterlässt nach dem Glühen nur reine Thonerde, da er aus einem in der Hitze zersetzbaren alkalischen Salze besteht.

Aluminiumsilicat. Dieses Salz im reinen Zustand wird Caolin oder Porzellanerde genannt und ist das Material zur Fabrikation der feineren Porzellane. Mit Eisensilicat vermischt bildet es die Thone, aus welchen man die gewöhnlichen Töpferwaaren anfertigt. Das Aluminiumsilicat ist wegen seiner vielfältigen Anwendungen von Interesse. Es ist durch das Auslaugen der Feldspathe entstanden. Die Feldspathe sind nämlich Doppelsilicate von Thonerde und einem Alkalimetall. Im Laufe der Zeit hat das über diese Mineralien fliessende Wasser sie zerlegt, es hat sich des alkalischen Silicats bemächtigt und den Caolin oder die Thonerde zurückgelassen.

Unterscheidungsmerkmale der Aluminiumsalze. Die Aluminiumsalze haben folgende charakteristische Merkmale:

1) Sie werden durch Ammoniak und fixe Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich in kaustischem Kalium- oder Natriumhydrat, besonders leicht in der Hitze.

2) Schwefelwasserstoff fällt die Aluminiumsalze nicht, aber sie geben in Gegenwart von Schwefelalkalien einen Niederschlag von Aluminiumhydrat.

3) Alkalicarbonate und Ammoniumcarbonat bringt in den Aluminiumsalzen einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag hervor.

4) Giesst man in eine heisse concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat eine gleichfalls heisse und concentrirte Lösung von Kaliumsulfat, so scheiden sich beim Erkalten octaedrische Alaunkrystalle ab.

Mangan.

Atomgewicht = 55. Molekulargewicht unbekannt.

Man erhält das Mangan im metallischen Zustande, indem man eines seiner Oxyde bei hoher Temperatur mit Kohle reducirt und das auf diese Weise mit einer gewissen Menge Kohle verbundene Mangan durch Schmelzen mit etwas Mangancarbonat reinigt. Das reine Metall ist so spröde, dass man es durch Reiben pulverisiren kann. Sein

specifisches Gewicht ist 8.013; es ist fast unschmelzbar; bei 100° zersetzt es das Wasser mit Leichtigkeit; auch an der Luft oxydirt es sich so leicht, dass man es unter Steinöl oder in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren muss.

Die Verhältnisse, in welchen das Mangan in Verbindungen eintritt, sind bald gleich einem, bald gleich zwei Atomen; Verbindungen letzterer Art nennt man Maximum-, ersterer Art Minimumverbindungen. Die Minimumverbindungen sind selten ganz gesättigt, da das Mangan in diesen Formen bivalent auftritt; nur in den Maximumverbindungen wird die Vieratomigkeit dieses Metalls ersichtlich, indem in solchen Verbindungen durch Vereinigung zweier Atome unter einander eine sechsatomige Gruppe entsteht, was nur unter der Annahme stattfinden kann, dass jedes Atom eine Maximumsättigungscapacität von 4 habe.

Nickles hat neuerdings die Existenz eines Manganchlorids von der Formel $Mn^{iv}Cl_4$ nachgewiesen. Es war bis dahin nicht gelungen, dieses Chlorid zu isoliren, da es sehr unbeständig ist und in Chlor und Manganprotochlorid zerfällt.

$$\underset{\text{Mangan-tetrachlorid.}}{MnCl_4} = \underset{\text{Mangan-protochlorid.}}{MnCl_2} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Indem Nickles das Tetrachlorid mit Aethern verband, verlieh er demselben grössere Beständigkeit. Das Chlorid entsteht zunächst bei der Behandlung von Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, zerfällt aber alsbald wieder.

$$\underset{\text{Mangan-superoxyd.}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Mangan-tetrachlorid.}}{MnCl_4}$$

Durch die Existenz des Mangantetrachlorids ist die Vieratomigkeit des Mangans ausser Zweifel gestellt.

Ausserdem kennt man unter dem Namen der Manganate und dem der Permanganate zwei Reihen von Salzen. Das der Mangansäure entsprechende Anhydrid würde MnO_3 sein, das der Uebermangansäure entsprechende hätte die Formel Mn_2O_7; diese beiden Anhydride sind unbekannt. Auch die Mangansäure selbst ist nicht bekannt, doch ist die Uebermangansäure $HMnO_4$ in wässriger Lösung dargestellt worden und scheint selbst im festen Zustande bestehen zu können.

Das Protoxyd ist ein basisches Anhydrid; es löst sich unter Bildung von Minimumsalzen in Säuren und wird dargestellt, indem

man einen Strom trockenen Wasserstoffs über gelinde erwärmtes Mangansuperoxyd (Braunstein) leitet, welches dadurch reducirt wird; gewöhnlich bringt man das Bioxyd in einen Kolben, den man mit einer Alkohollampe erwärmt; so dargestellt, hält sich das Protoxyd an der Luft.

Ein Manganhydrat (Manganohydrat) erhält man durch Fällen eines löslichen Minimumsalzes durch ein Alkali; der Luft ausgesetzt, verwandelt sich dieses Hydrat in das Maximummanganhydrat (Manganihydrat).

Das wasserfreie Sesquioxyd wird durch gelindes Glühen des Manganhydrats dargestellt; es ist ein schwaches basisches Anhydrid. In Säuren aufgelöst giebt es rothe und sehr wenig beständige Maximumsalze; doch wird das Sulfat in Gegenwart von alkalischen Sulfaten beständiger; es verbindet sich nämlich mit diesen zu Salzen, die im regulären System mit 24 Molekülen Wasser krystallisiren. Dem Doppelsalz des Mangan- und Kaliumsulfats kommt die Formel $\left.\begin{matrix}(Mn_2)^{vi}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6,\ \left.\begin{matrix}(SO_2'')\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 24\,aq$ zu.

Da diese Salze mit den Alaunen isomorph sind, hat man sie mit dem Namen Manganalaune bezeichnet.

Das braune Oxyd hat die Formel $\left.\begin{matrix}(Mn_2)^{vi}\\Mn''\end{matrix}\right\}O_4$ und kann also als eine Verbindung betrachtet werden, die das Mangan im Maximum und Minimum zugleich enthält.

Das Mangansuperoxyd MnO_2 kommt als Braunstein in der Natur vor. Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht bildet es Mangantetrachlorid und Wasser. Ersteres zerfällt dann weiter in Manganprotochlorid, das in Lösung geht und freies Chlor.

Um die Minimumsalze des Mangans darzustellen, versetzt man letzteres Chlorid mit einem Alkalicarbonat; aus dem dann entstehenden Mangancarbonat lassen sich durch Einwirkung der entsprechenden Säuren die verschiedenen Minimumsalze darstellen.

Das Kaliummanganat K_2MnO_4 erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Braunstein und Kaliumhydrat an der Luft, oder besser durch Erhitzen des Braunsteins mit einer Substanz, die leicht Kalium und Sauerstoff abgiebt, wie z. B. Kaliumnitrat (Salpeter).

Das Kaliummanganat ist grün; alkalisches Wasser löst es ohne Veränderung, während reines, oder besser mit etwas Salpetersäure versetztes Wasser dieses Salz in ein Gemenge von Mangansuperoxyd und Kaliumpermanganat verwandelt.

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + 2KMnO_4 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$$

Kaliummanganat. Wasser. Mangansuperoxyd. Kaliumpermanganat. Kaliumhydrat.

Setzt man eine Kaliummanganatlösung der Luft aus, so bringt das in derselben enthaltene Kohlensäureanhydrid die soeben besprochene Reaction hervor, und da die Farben des Kaliummanganats und des Kaliumpermanganats sehr verschieden sind, so erhält man eine Menge verschiedener Färbungen, wobei sich gleichzeitig braune Flocken von Mangansuperoxyd absetzen. Aus diesem Grunde nannte man das Kaliummanganat früher Camäleon minerale, obwohl man gegenwärtig vielmehr die Lösung des Kaliumpermanganats mit diesem Namen bezeichnet.

Das Kaliumpermanganat erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd, Kaliumhydrat und Kaliumchlorat. Wenn man die Schmelze mit Wasser erschöpft, über Asbest filtrirt und in einer Porzellanschale eindampft, setzen sich bald Krystalle von Kaliumpermanganat von der Formel $KMnO_4$ ab.

Das Kaliumpermanganat giebt mit den Salzlösungen der verschiedenen Metalle Niederschläge. Aus dem durch eine solche doppelte Zersetzung erhaltenen Bariumpermanganat kann man durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure die Uebermangansäure abscheiden.

$$Ba''(MnO_4)_2 + H_2SO_4'' = Ba''SO_4'' + 2HMnO_4$$

Bariumpermanganat. Schwefelsäure. Bariumsulfat. Uebermangansäure.

Durch Kaliumhydrat werden die Permanganate in Manganate übergeführt.

$$4KMnO_4 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} O\right) = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}$$

Kaliumpermanganat. Kaliumhydrat. Kaliummanganat. Wasser. Sauerstoff.

Die Manganate und Permanganate werden durch organische Stoffe leicht zersetzt, indem letztere ihnen einen Theil des Sauerstoffs entziehen.

Das Kalium- oder Natriumpermanganat wird aus diesem Grunde neuerdings häufig als Desinfectionsmittel angewandt.

Die wässrige Lösung von Kaliumpermanganat wird auch in den volumetrischen Prüfungsmethoden, z. B. zur quantitativen Bestimmung des Eisens angewandt, indem es bei Gegenwart von Körpern, die, wie z. B. Eisenprotoxyd, in saurer Flüssigkeit Sauerstoff aufnehmen, solchen Körpern seinen Sauerstoff abgiebt, und dadurch zum Minimumsalz reducirt wird.

Das Kalium-, Barium-, Natrium-, Strontium- und Silberpermanganat sind mit den Perchloraten derselben Metalle isomorph.

Die löslichen Permanganate haben eine schöne violette Farbe.

Reactionen der Mangansalze. Die Salze des Mangans werden durch folgende Kennzeichen erkannt:

1) Sie sind rosenfarben und werden beim Trocknen weiss.

2) Erhitzt man sie mit Kaliumhydrat auf einem Platinblech in der Oxydationsflamme des Löthrohrs, so geben sie eine grüne Masse von Kaliummanganat.

3) Mit einem Gemenge von Bleisuperoxyd und Salpetersäure gekocht, geben sie eine violett gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe von der gebildeten Uebermangansäure herrührt; diese Reaction ist sehr empfindlich.

4) Kalium- und Natriumhydrat bringen in Mangansalzlösungen einen weissen, an der Luft schnell dunkelnden Niederschlag hervor.

5) Lösliche Schwefelalkalien fällen einen fleischfarbigen, aus Mangansulfid bestehenden, in der Kälte in verdünnter Salzsäure löslichen Niederschlag.

Eisen Fe.

Atomgewicht = 56. Molekulargewicht unbekannt.

Das Eisen findet sich in der Natur theils gediegen als Meteoreisen (wo es noch mit andern Metallen legirt ist), theils mit Sauerstoff verbunden als Magneteisenstein, Haematit, Brauneisenstein, gelber Ocker, theils als Carbonat, Spatheisenstein, oder als Silicat etc. Man findet es auch häufig in Verbindung mit Schwefel, im Schwefelkies oder Magnetkies und andern Mineralien. Es ist ferner ein Bestandtheil der Pflanzen im Blattgrün und des Thierkörpers, besonders des Blutfarbstoffs.

Die zur Gewinnung des Eisens im Grossen dienenden Mineralien, die Eisenerze, sind hauptsächlich die Oxyde und Carbonate. Die hüttenmännische Verarbeitung dieser Erze hat zwei Stadien. Das erste ist die Abscheidung oder Reduction des Eisens aus den Erzen durch den Hohofenprocess, das zweite ist die Umwandlung des hierdurch erhaltenen Roheisens in Stabeisen durch den Frischprocess.

Beim Hohofenprocess werden die Erze zur Entfernung darin enthaltener anderer Substanzen, wie Wasser, Schwefel, Arsen etc. geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt; dann werden reichere und ärmere Erze in dem Verhältniss gemischt, in welchem sie erfahrungsgemäss die beste Ausbeute geben, und diese Mischung durch Kohle in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hohöfen, unter Mitwirkung eines kräftigen Gebläses zur Weissglühhitze erhitzt, nachdem man das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen durch Zuschlag gewisser Flussmittel, wie Kalk, Quarz u. dgl. befördert hat.

Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten Schlacke, die oben schwimmt; im unteren Theile des Hohofens sammelt sich das reducirte und geschmolzene Eisen an und wird von da von Zeit zu Zeit abgelassen. Das so erhaltene Eisen ist das Roh- oder Gusseisen.

Die Umwandelung des Gusseisens in Stabeisen (Schmiedeeisen, Frischeisen, weiches Eisen) geschieht durch den Frischprocess oder das Frischen, durch welche das Gusseisen zum grössten Theile entkohlt und von einigen andern schädlichen Beimengungen, wie Phosphor, Schwefel, Arsen, Silicium, Aluminium etc. befreit wird, die bei der Behandlung oxydirt werden und in die Schlacke übergehen.

Das Frischen geschieht entweder durch Schmelzen auf besonders construirten Herden (Herdfrischung, deutscher Frischprocess), wobei der Luftzutritt fortwährend durch ein Gebläse vermittelt wird, oder in besonderen Flammenöfen, den sogenannten Puddlingsöfen (der englische Frischprocess), oder durch Einblasen von Luft in das geschmolzene Roheisen (Bessemer's Verfahren).

Das durch den Frischprocess gereinigte, zusammengeschweisste Eisen wird dann unter dem Hammer zu Stäben etc. geformt.

Der Stahl ist eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff, die in Bezug auf ihren Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen Roheisen und Stabeisen steht.

Er lässt sich darstellen, indem man entweder dem Roheisen Kohlenstoff entzieht, dadurch, dass man dasselbe vor dem Gebläse und unter Kohlen schmilzt (Rohstahl), oder indem man dem Stabeisen Kohlenstoff hinzufügt, was durch längeres, viele Tage dauerndes Glühen von Stabeisen zwischen Caementirpulver (einem Gemenge von Kohle, Asche und Kochsalz) in verschlossenen Thonkapseln geschieht (Caement- oder Brennstahl).

Um den Stahl für gewisse Zwecke gleichförmiger zu machen, wird er geschmolzen (Gussstahl). Um diesen Stahl in seinem Kohlenstoffgehalt nicht zu verändern, geschieht diese Schmelzung unter einer Decke von Glasspulver und Kohle.

Die Gegenwart gewisser fremder Stoffe, wie z. B. Titan, bringt einen Stahl hervor, der den gewöhnlichen an Härte übertrifft; desshalb verarbeitet man auch seit mehreren Jahren in England die aus Australien kommenden titanhaltigen Eisensteine zur Darstellung von Stahl.

Das durch industrielle Prozesse erhaltene Eisen enthält immer fremde Beimengungen. Chemisch reines Eisen stellt man durch Reduction von reinem Eisensesquioxyd vermittelst Wasserstoffs dar.

Da das so erhaltene Eisen pyrophorisch ist, muss man dasselbe am Ende der Operation durch stärkeres Erhitzen zusammensintern.

Das Eisen besitzt eine krystallinische Struktur, bald ist es glänzend körnig, bald strahlig; letztere Art ist die geschätzteste, da sie eine grössere Zähigkeit als erstere besitzt.

Das Eisen besitzt von allen Metallen die grösste Zähigkeit; es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. Seine Eigenschaft, bei Weissglühhitze schweissbar zu werden, ist für die Industrie von höchster Bedeutung.

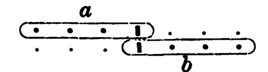
Das Eisen wird bei gewöhnlicher Temperatur weder in Berührung mit Sauerstoff, noch in trockner Luft verändert. In feuchter Luft oxydirt es sich und bedeckt sich mit Rost. Die Gegenwart von Kohlensäureanhydrid erleichtert das Rosten sehr. Diese Oxydation geschieht auf Kosten des Wassers und der nascirende Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, welches ein steter Bestandtheil des Rostes ist.

In der Rothglühhitze zersetzt das Eisen das Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff; ebenso verbindet es sich bei dieser Temperatur direkt mit dem atmosphärischen Sauerstoff unter Bildung eines Oxyds, das man Hammerschlag nennt, weil die Abfälle, die sich bei der heissen Hämmerung des Metalls loslösen, aus diesem Oxyde bestehen. Säuren lösen das Eisen in der Kälte unter Freiwerden von Wasserstoff.

Das Eisen bildet mit den einatomigen Radikalen zwei Reihen von Verbindungen. In der ersten Reihe tritt nur ein einziges Metallatom auf, welches sich in diesem Falle nie sättigt und sich, obwohl vieratomig, gerade wie ein zweiwerthiges Element verhält. Diesen Verbindungen entsprechen andere derselben Art, wo das Eisen sich mit

zweiatomigen Radikalen vereinigt hat. Alle derartigen Verbindungen sind als Minimumverbindungen, Ferroverbindungen, zu bezeichnen.

Ausser den Verbindungen, die nur ein Atom Eisen enthalten, giebt es noch die Gruppe Fe_2, die von Natur sechsatomig ist, da die zwei Atome Eisen gegenseitig unter sich eine Verwandtschaftseinheit austauschen; dies zeigt die folgende Figur:



wo *a* und *b* die zwei Atome vieratomiges Eisen darstellen, die durch ihre Vereinigung die Gruppe Fe_2 bilden, in welcher statt 8, 6 freie Attractionscentren vorhanden sind.

Demnach kann sich die Gruppe Fe_2 entweder mit sechs einatomigen oder drei zweiatomigen Radikalen verbinden. Die Verbindungen dieser Ordnung sind als Maximumverbindungen, Ferriverbindungen, zu bezeichnen.

In Folgendem zählen wir die hauptsächlichsten Maximum- und Minimumverbindungen des Eisens auf:

Minimumverbindungen.		Maximumverbindungen.	
Eisenprotochlorid	$FeCl_2$.	Eisenperchlorid	Fe_2Cl_6.
„ protobromid	$FeBr_2$.	„ perbromid	Fe_2Br_6.
„ protojodid	FeJ_2.	„ perjodid	Fe_2J_6.
„ protofluorid	$FeFl_2$.	„ perfluorid	Fe_2Fl_6.
„ protoxyd	FeO.	„ sesquioxyd	Fe_2O_3.
„ protosulfid	FeS.	„ sesquisulfid	Fe_2S_3.
„ Minimumsalze oder Ferrosalze	$\left.\begin{matrix}Fe.\\(R')_2\end{matrix}\right\}O_2$.	Maximumeisenhydrat	$\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$.
		Maximumsalze (Ferrisalze)	$\left.\begin{matrix}Fe_2\\(R')_6\end{matrix}\right\}O_6$.

R' ist ein einatomiges Säureradikal.

Da die zweiatomigen Radikale sich in den Molekülen anhäufen können, so bilden der Schwefel und der Sauerstoff, ausser den vorgenannten, noch folgende Verbindungen:

Magnetisches Eisenoxyd	Fe_3O_4
Eisensäureanhydrid	FeO_3
Eisenbisulfid	FeS_2
Magnetkies	Fe_7S_8

Verbindungen des Eisens im Minimum.

Eisenprotochlorid (Ferrochlorid) $Fe''Cl_2$. Man erhält das wasserfreie Eisenprotochlorid, indem man einen Strom trockner Chlorwasserstoffsäure durch ein Porzellanrohr leitet, welches reines Eisen enthält und zur Rothgluth erhitzt ist.

$$Fe + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + Fe''Cl_2$$

Eisen. Chlorwasserstoffsäure. Wasserstoff. Eisenprotochlorid.

Das Salz condensirt sich in glänzenden Schuppen an den kälteren Theilen der Röhre.

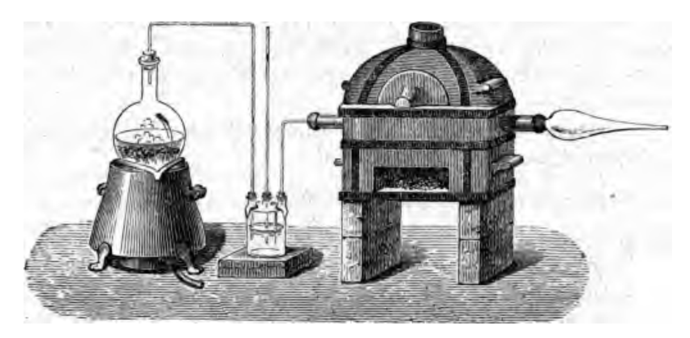


Fig. 41.

Das Ferrochlorid ist flüchtig, in Wasser und Alkohol löslich; seine wässerige Lösung ist grün. Verdampft man dieselbe, so setzt sie grüne wasserhaltige Krystalle von der Formel $FeCl_2 + 4aq$. ab. An der Luft absorbirt die wässerige Lösung Sauerstoff und wird trübe, indem sie zugleich eine gelbe Farbe annimmt; es bildet sich in diesem Falle ein Oxychlorid Fe_2Cl_4O.

$$4Fe''Cl_2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2Fe_2Cl_4O$$

Eisenprotochlorid. Sauerstoff. Eisenoxychlorid.

Lässt man auf Eisenprotochlorid zu gleicher Zeit eine Säure und einen oxydirenden Körper einwirken, so bildet sich ein Maximumdoppelsalz.

$$4FeCl_2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + 4\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Eisenprotochlorid. Sauerstoff. Salpetersäure.

$$= 2\left(Fe^{IV}_2\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\\Cl_4\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Doppelsalz. Wasser.

Chlor verbindet sich mit dem Eisenprotochlorid zu Eisenperchlorid, Ferrichlorid.

$$2Fe''Cl_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = Fe_2Cl_6$$

Ferrochlorid. Chlor. Ferrichlorid.

Eisenprotobromid $FeBr_2$. Die Eigenschaften und die Darstellungsweise dieser Verbindung sind denen der vorher erwähnten ähnlich.

Eisenprotojodid FeJ_2. Man stellt das wasserhaltige Eisenprotojodid für die Zwecke der Medizin dar, indem man 56 Gewichtstheile Eisen mit 254 Gewichtstheilen Jod unter Wasser zusammenreibt. Ein Ueberschuss von Eisen schadet nichts. Hat die Flüssigkeit jeglichen Geruch nach Jod verloren, so filtrirt man und verdampft sehr schnell. Die concentrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten grüne, aus Eisenprotojodid bestehende Krystalle ab.

Bei dieser Operation muss man die Berührung der Luft so viel wie möglich ausschliessen, da das Eisenprotojodid sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schnell in Eisenoxyjodid verwandelt.

Eisenprotoxyd FeO. Leitet man gleiche Volume von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd über rothglühendes Eisensesquioxyd, so geht letzteres in Eisenprotoxyd über, doch enthält diese Verbindung immer geringe Mengen von Sesquioxyd beigemengt.

Das dem Protoxyd entsprechende Hydrat, das Ferrohydrat, stellt man durch Fällen eines Ferrosalzes vermittelst Kaliumhydrat dar.

$$Fe''Cl_2 + 2KHO = 2KCl + Fe''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Eisenprotochlorid. Kaliumhydrat. Kaliumchlorid. Ferrohydrat.

Dieses Hydrat ist so veränderlich, dass man ihm sein Wasser nicht entziehen kann, ohne es zu zerstören. Es ist im Momente seiner Fällung grün, wird jedoch an der Luft schnell gelb, indem es in magnetisches Oxyd übergeht.

$$6\left(Fe''\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}\right) + \begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix} = 6\left(\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix}O\right) + 2Fe_3O_4$$

Ferrohydrat. Sauerstoff. Wasser. Magnetisches Eisenoxyd.

Das Ferrohydrat ist eine wahre Base, die ihr Hydroxyl gegen den salzbildenden Rest von Säuren austauschen kann.

Eisenprotosulfid FeS. Man stellt diesen Körper auf nassem Wege dar, indem man ein Ferrosalz durch Ammoniumsulfid fällt, oder auf trocknem Wege, indem man ein Gemenge von Schwefel und Eisen nach ihren atomistischen Verhältnissen zusammenmengt.

1) $$Fe''\begin{Bmatrix}Cl\\Cl\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}NH_4\\NH_4\end{Bmatrix}S = 2\left(\begin{Bmatrix}NH_4\\Cl\end{Bmatrix}\right) + Fe''S$$

Eisenprotochlorid. Ammoniumsulfid. Ammoniumchlorid. Eisenprotosulfid.

2) $$2Fe + \begin{Bmatrix}S\\S\end{Bmatrix} = 2Fe''S$$

Eisen. Schwefel. Eisenprotosulfid.

Das auf nassem Wege dargestellte Sulfid ist ein schwarzes Pulver, welches Sauerstoff mit grösster Leichtigkeit absorbirt, indem es in das Sulfat übergeht. Das auf trocknem Wege erhaltene Sulfid ist hart, spröde und besitzt metallischen Glanz. In beiden Fällen wird das Eisensulfid durch verdünnte Säuren, unter Bildung eines Ferrosalzes und Freiwerden von Schwefelwasserstoffsäure angegriffen.

$$FeS + \begin{Bmatrix}SO_2''\\H_2\end{Bmatrix}O_2 = \begin{Bmatrix}SO_2''\\Fe''\end{Bmatrix}O_2 + \begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix}S$$

Eisenprotosulfid. Schwefelsäure. Ferrosulfat. Schwefelwasserstoff.

Eisenfeilspäne und Schwefelblumen gemengt und angefeuchtet wirken nach einiger Zeit auf einander ein. Bei der Reaction wird eine grosse Wärmemenge frei. Gräbt man das Gemisch in ziemlicher Menge nicht allzu tief in die Erde, so schleudern die sich entwickelnden Wasserdämpfe die Erde weit umher; häufig sogar geht die Verbindung unter Lichtentwickelung vor sich. Lemery hat auf diese Weise die Ursache der Vulkane zu erklären gesucht (?) und der soeben beschriebene Versuch ist unter dem Namen des Lemery'schen Vulkanes bekannt.

Ferrosulfat (Eisenvitriol) $\begin{Bmatrix}SO_2''\\Fe''\end{Bmatrix}O_2 + 7\,aq.$ In den Laboratorien stellt man dieses Salz durch Auflösen von Eisen in verdünnter

Schwefelsäure, Concentriren der Flüssigkeit durch Einkochen und Erkaltenlassen dar, wobei sich das Salz in Krystallen absetzt.

Industriell stellt man diesen Körper dar, indem man die Eisenkiese (Pyrite, Eisenbisulfid) röstet.

$$FeS_2 + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = SO_2 + SFeO_4$$

Eisenbisulfid. Sauerstoff. Schwefeligsäureanhydrid. Ferrosulfat.

Man laugt nach dem Rösten aus, lässt die Flüssigkeit sich absetzen, dekantirt sie und lässt sie nach hinreichendem Eindampfen krystallisiren. Das so dargestellte Eisensulfat enthält viel Verunreinigungen, unter denen sich Kupfer befindet; da dieses in der Industrie beim Färben schädlich wirkt, schafft man es heraus, indem man einen Eisenstab während einiger Zeit in die Lösung des Sulfats taucht. Das Eisen tritt an die Stelle des Kupfers, welches sich niederschlägt. Das Eisensulfat heisst im Handel grüner Vitriol; es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grünlichen, monoklinoedrischen Formen mit 7 Molekülen Wasser; es hat einen zusammenziehenden Geschmack. Ein Theil Eisensulfat löst sich bei 15° in 1.42 Wasser, bei 100° in 0.33 Thln. Wasser; es ist unlöslich in Alkohol. Auf 100° erhitzt, verliert es $^6/_7$ seines Krystallwassers, wird jedoch erst bei 300° vollständig wasserfrei. Durch Glühen wird das Ferrosulfat in Schwefeligsäureanhydrid, Eisensesquioxyd und Schwefelsäureanhydrid zersetzt. Es wurde bereits (pag. 155) bemerkt, dass die Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure auf diese Reaction gegründet ist.

$$2\left(\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\Big) = SO_2 + SO_3 + Fe_2O_3$$

Ferrosulfat. Schwefeligsäureanhydrid. Schwefelsäureanhydrid. Eisensesquioxyd.

Setzt man die Krystalle oder eine Lösung von Eisensulfat der Luft aus, so absorbirt sie Sauerstoff, indem ein basisches Ferrisulfat entsteht, welches man durch Kochen mit Eisen wieder zerstören kann. Das Minimumeisensulfat lässt sich nur dann im Wasser aufbewahren, wenn in letzterem vor dem Auflösen durch Kochen die Luft ausgetrieben worden ist und die Lösung vor der Berührung mit der Luft geschützt wird. Das Eisensulfat, welches mit 7 Molekülen Wasser krystallisirt, ist mit den Sulfaten der Magnesiumreihe isomorph.

Maximumeisenverbindungen. Ferriverbindungen.

Eisenperchlorid Fe_2Cl_6. Man stellt das wasserfreie Eisenperchlorid dar, indem man einen Ueberschuss von Chlor über roth-

glühendes Eisen leitet. Der Apparat, dessen man sich zu diesem Zwecke bedient, ist derselbe, wie der bei dem Ferrochlorid angewandte.

Dieselbe Verbindung lässt sich auch darstellen, indem man das wasserhaltige Perchlorid, welches man durch die Auflösung von Eisen in Königswasser darstellt, in einer Steingutretorte destillirt, doch wird in letzterem Falle ein Theil des Perchlorids stets durch das Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Eisensesquioxyd zersetzt.

$$\underset{\text{Eisenperchlorid.}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eisensesquioxyd.}}{Fe_2O_3}$$

Man stellt das wasserhaltige Eisenperchlorid auch durch Auflösen von Ferrihydrat in Chlorwasserstoffsäure dar.

$$\underset{\text{Ferrihydrat.}}{\begin{matrix}Fe_2^{vi}\\H_6\end{matrix}\Big\} O_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Eisenperchlorid.}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)}$$

Durch Verdampfen der Flüssigkeit und Erkaltenlassen erhält man Krystallblättchen von schön gelber Farbe, die der Formel $Fe_2Cl_6 + 6aq.$ entsprechen.

Das wasserfreie Eisenperchlorid hat die Farbe der Flügel der spanischen Fliege; es ist flüchtig, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Durch Wasser geht es in das wasserhaltige Chlorid über. Setzt man letzteres in einer erhitzten Röhre der Einwirkung von Wasserdampf aus, so entsteht krystallisirtes Eisensesquioxyd, welches mit dem natürlich vorkommenden Eisenglanz identisch ist.

Die wässerige Lösung des Eisenchlorids wird in der Medizin als blutstillendes Mittel angewandt, da sie Eiweiss coagulirt. Man wendet sie auch innerlich bei Blutungen an.

Eisenperbromid und **Jodid.** Man erhält diesen Körper, indem man Eisen direkt mit einem Ueberschuss von Brom oder Jod verbindet; sie finden keine Anwendung.

Eisensesquioxyd Fe_2O_3. Das im Handel unter dem Namen Colcothar oder Caput mortuum vorkommende Eisensesquioxyd wird durch Glühen von Ferrosulfat dargestellt; in den Laboratorien bereitet man diese Verbindung vortheilhafter durch Erhitzen von Ferrihydrat. Es kommt auch natürlich in Krystallen vor, die mit der Thonerde isomorph sind.

Das Eisensesquioxyd ist ein basisches Anhydrid, das durch schwache Säuren nicht gelöst wird. Starke Säuren greifen es in der Siedehitze an, indem Ferrisalze entstehen.

Erhitzt man fein zertheiltes Eisensesquioxyd in einem Strom trocknen Wasserstoffs, so wird dasselbe vollständig reducirt, indem Eisen im Zustande feinster Zertheilung zurückbleibt. Dieses Eisen ist pyrophorisch, wenn man es nach Beendigung des Versuchs nicht durch starkes Feuer zusammengeschmolzen hat.

Ferrihydrat $\left.\begin{matrix} Fe_2^{vi} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6$. Dieses Hydrat entspricht dem Eisensesquioxyd und ist ein basisches Hydrat; es wird gewöhnlich durch Fällen einer löslichen Ferriverbindung durch Ammoniak dargestellt. Den Niederschlag sammelt man auf einen Filter und wascht ihn.

$$Fe_2^{vi} \left\{\begin{matrix} Cl_3 \\ \overline{Cl_3} \end{matrix}\right. + 6\left(\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 6\left(\left.\begin{matrix} NH_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + Fe_2^{vi} \left\{\begin{matrix} (OH)_3 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right.$$

Eisenperchlorid. Ammoniumhydrat. Ammonium-chlorid. Ferrihydrat.

Das Ferrihydrat wird noch leichter als der Colcothar durch Säuren zersetzt, indem dasselbe schon in Berührnng mit schwachen Säuren unter Bildung eines Maximumsalzes gelöst wird. Durch Glühen wird es unter Wasserverlust wasserfrei, indem die Masse im Augenblick, wo diese Umwandlung eintritt, erglüht.

Suspendirt man es in einer concentrirten alkalischen Lösung und leitet einen Chlorstrom durch dieselbe, so geht das Eisenhydrat ohne Schwierigkeit in ein Alkaliferrat, in welchem das Eisen die Rolle einer Säure spielt, über.

Nach Pean St. Gilles verliert das Eisenhydrat nach sechs- oder siebenstündigem Kochen einen Theil seines Wassers und geht in ein condensirtes Anhydrid von der Formel

$$\left.\begin{matrix} Fe_2^{vi} \left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ \overline{O} \\ O \end{matrix}\right. \\ Fe_2^{vi} \left\{\begin{matrix} O \\ O \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} = Fe_4H_2O_7$$

über. Diese neue Verbindung erglüht beim Erhitzen nicht mehr und löst sich fast ebenso schwierig in Säuren, wie das wasserfreie Sesquioxyd.

Graham hat durch Dialyse von Eisenacetat eine lösliche Modification des Ferrihydrats erhalten. Dieses lösliche Hydrat scheint eine im hohen Grade condensirte Verbindung zu sein.

Maximumeisensalze. Man erhält diese Salze durch Lösen des Eisenhydrats in den verschiedenen Säuren, auch lassen sie sich durch Auflösen der Ferrosalze in Wasser und Oxydation dieser Lösungen durch Salpetersäure oder Chlor darstellen. In letzterem Falle muss man, um ein neutrales Salz zu erhalten, der Flüssigkeit stets eine gewisse Menge der Säure zuführen, deren Elemente das Salz enthält. Es enthalten nämlich die Maximumsalze bei gleicher Menge von Metall eine grössere Zahl von Molekülen der elektronegativen Gruppe als die Minimumsalze, da in letzteren das Eisenatom nur zweiwerthig ist, während in ersteren das Doppelatom Fe_2 sechswerthig auftritt.

Folgende Gleichung wird das eben Gesagte verdeutlichen:

$$2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Fe_2^{vi}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Ferrosulfat. Schwefelsäure. Sauerstoff. Wasser. Neutrales Ferrisulfat.

Lässt man auf die Ferrisalze ein reducirendes Mittel wirken, so gehen sie in Ferrosalze über, wobei gleichzeitig 1 Molekül Säure frei wird.

$$\left.\begin{matrix}Fe_2^{vi}\\(SO_2'')_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Fe''\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Ferrisulfat. Wasserstoff. Ferrosulfat. Schwefelsäure.

Derartige Reductionsmittel sind z. B. die Schwefelwasserstoffsäure, der nascente Wasserstoff oder Eisenfeilspäne.

Wendet man Schwefelwasserstoff an, so geht die Reduction schon in der Kälte unter Schwefelabscheidung und Freiwerden von Schwefelsäure vor sich.

Wendet man Eisenfeilspäne an, so muss man die Lösung des zu reducirenden Salzes mit denselben kochen und man erhält alsdann, statt der freien Schwefelsäure, Ferrosulfat.

Eisenverbindungen, die keiner der bis jetzt erwähnten Reihen angehören.

Magnetisches Eisenoxyd Fe_3O_4. Dieses Oxyd kommt als Magneteisenstein natürlich vor und ist ein vorzügliches Eisenerz. Die natürlichen Magnete bestehen aus demselben. Künstlich lässt es sich durch Ueberleiten von Wasserdampf über rothglühendes Eisen darstellen.

$$3Fe + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Fe_3O_4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Eisen. Wasser. Magn. Eisenoxyd. Wasserstoff.

Man erhält es auch, indem man ein Gemenge von Eisenprotochlorid und Perchlorid, welches von jedem der Körger die ihrem Molekulargewicht entsprechende Menge enthält, durch Ammoniak fällt; man muss in diesem Falle das Gemenge tropfenweise in einen grossen Ueberschuss von Ammoniak giessen. Wollte man umgekehrt Ammoniak in das Gemenge giessen, so würde das Alkali, welches nicht überall zu gleicher Zeit im Ueberschuss vorhanden ist, zunächst Ferrihydrat und dann Ferrohydrat, aber kein magnetisches Eisenoxyd fällen. Das magnetische Eisenoxyd muss als ein Minimumeisensalz betrachtet werden, welches mit dem die Rolle einer Säure spielenden zweiten Anhydrid des Maximumeisenhydrats verbunden ist.

$$\left.\begin{matrix} Fe_2^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 \quad - \quad 2H_2O$$

Eisenhydrat. Wasser.

$$= \left.\begin{matrix} Fe_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad - \quad 2H \quad + \quad Fe'' \quad = \quad \left.\begin{matrix} Fe_2^{VI} \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O_4$$

2tes Anhydrid des Ferrihydrats. Wasserstoff. Eisen. Magnetisches Eisenoxyd.

Es giebt in der That Eisenaluminate, die mit demselben isomorph sind und über seine wahre Constitution keinen Zweifel lassen.

Eisensäureanhydrid FeO_3. Das Eisensäureanhydrid ist nicht bekannt. Leitet man dagegen einen Chlorstrom durch eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat, die Ferrihydrat suspendirt enthält, so entsteht ein rothes Salz, das Kaliumferrat K_2FeO_4, welches dem Kaliummanganat K_2MnO_4 entspricht.

Eisenbisulfid FeS_2 (Pyrit). Das Eisenbisulfid ist eine gesättigte Minimumeisenverbindung und zwar die einzige, die man kennt. Es kommt in der Natur in glänzenden messinggelben Würfeln krystallisirt vor. (Pyrit, Eisenkies, Schwefelkies.) Dieses Mineral ist häufig so hart, dass man mit ihm Glas schneiden und Feuer schlagen kann. Sein spec. Gewicht schwankt zwischen 4.083 und 5.031 nach Dana und zwischen 5.0 bis 5.2 nach Rammelsberg. Das Eisenbisulfid wird durch Säuren nicht angegriffen, während Köngswasser mit Leichtigkeit auf die Verbindung einwirkt.

Neben dem in Würfeln krystallisirenden Pyrit findet sich in der Natur noch ein anderes rhombisch krystallisirtes Mineral von gleicher Zusammensetzung, der Markasit, der sich in Berührung mit Luft und Wasser leicht oxydirt, welche Eigenschaft dem Eisenkies abgeht.

Das Eisenbisulfid stellt man künstlich als gelbes Pulver durch Erhitzen von feinzertheiltem Eisenprotosulfid mit seinem halben Gewicht Schwefel dar, bis aller Schwefel verdampft ist.

Mit Kohle erhitzt verwandelt sich das Eisenbisulfid in Schwefelkohlenstoff und Eisenprotosulfid.

Magnetkies Fe_7S_8. Dieser Körper kommt in der Natur in bronzefarbigen, hexagonal krystallisirten Massen vor; er wirkt auf den Magnet. Seine Zusammensetzung ist nicht sehr constant, doch scheint es, dass dieser Pyrit aus der gegenseitigen Verbindung anderer Sulfide entsteht, ohne dass sich darüber etwas Näheres sagen lässt. Man kann ihn auch künstlich darstellen, indem man einen weissglühenden Eisenstab in geschmolzenen Schwefel taucht. Der Pyrit befindet sich alsdann am Boden des Tiegels.

Titaneisen. In der Natur findet sich unter dem Namen Titaneisen eine Verbindung, die Titan, Eisen und Sauerstoff enthält. Dieser Körper ist mit dem natürlichen Eisensesquioxyd, dem Eisenglanz, isomorph. Zur Erklärung dieses Isomorphismus muss man das Titaneisen als ein Gemenge von Eisensesquioxyd mit einem Oxyd von der Zusammensetzung $TiFeO_3$ ansehen, in welchem letzteren ein Atom Eisen durch Titan vertreten ist. Ist diese Auslegung richtig, so ist die Substitution eines Atoms des vieratomigen Titans für ein Atom Eisen, und der Isomorphismus dieses Substitutionsprodukts mit dem gewöhnlichen Eisen ein weiterer Beweis für die Vieratomigkeit des Eisens.

Reactionen der Eisensalze. Die Minimumsalze sind gewöhnlich grün, die Maximumsalze gelblich; sie unterscheiden sich durch folgende Kennzeichen:

1) Kaliumferrocyanid fällt die Maximumsalze blau, die Minimumsalze weiss.

2) Kaliumferricyanid fällt die Maximumsalze nicht, die Minimumsalze blau.

3) Alkalien geben mit den Minimumsalzen einen grünen, an der Luft gelb werdenden Niederschlag; während sie bei den Maximumsalzen einen gelben, seine Farbe nicht ändernden Niederschlag hervorrufen.

4) Schwefelwasserstoffsäure wirkt auf die Minimumsalze nicht ein; sie reducirt die Maximumsalze unter Abscheidung von Schwefel.

5) Schwefelalkalien geben mit beiden Klassen einen schwarzen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag.

Chrom Cr.

Atomgewicht = 53.5. Molekulargewicht unbekannt.

Das Chrom wird aus dem Chromsesquioxyd durch Kohle bei der höchsten Temperatur eines Schmiedefeuers reducirt. Das Metall wird von der beigemengten Kohle durch ein nochmaliges Schmelzen mit Chromsesquioxyd und Borax befreit.

Das Metall lässt sich ferner durch Erhitzen von Chromperchlorid mit Natrium darstellen, wobei man nachher das gebildete Natriumchlorid durch Wasser entfernt.

Endlich erhält man nach Wöhler krystallisirtes Chrom durch Reduction des Perchlorids vermittelst Zink.

Das nach der ersten Weise dargestellte Chrom ist metallisch; es ist hart und spröde; sein spec. Gewicht beträgt 6; zwischen 15^0 und 20^0 wird es magnetisch; in gewöhnlicher Temperatur ist es nicht magnetisch. In der Rothglühhitze absorbirt es Sauerstoff und geht in Chromsesquioxyd über. Von Säuren, selbst von Königswasser, wird es kaum angegriffen; dagegen verwandelt es sich bei Gegenwart von Alkalien und oxydirenden Körpern, wie z. B. Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat, in das alkalische Chromat.

Mit Chlor geht das Chrom zwei, den beiden Eisenchloriden entsprechende Verbindungen ein:

das Chromprotochlorid . . . . $CrCl_2$
das Chromperchlorid . . . . Cr_2Cl_6.

Ausserdem hat man die Existenz eines Chromchlorids behauptet, welches die Formel $CrCl_4$ hat; gleichfalls die eines Chlorids, Bromids, Jodids und Fluorids von der allgemeinen Formel CrR_6, unter R das Chlor oder die ihm ähnlichen Elemente verstanden. Immer jedoch sind diese Verbindungen so wenig beständig, dass man sie mit Ausnahme des Fluorids bis jetzt nicht hat im freien Zustande darstellen können, und letzteres greift das Glas so an, dass das Studium seiner Eigenschaften und seine Analyse sehr erschwert werden.

Wir kennen also die wahre Formel der eben genannten, verschiedenen Chromverbindungen nicht mit Bestimmtheit, doch ist es

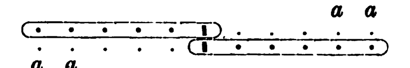
wahrscheinlich, dass sie wenigstens vier, vielleicht sechs Atome eines einatomigen Metalloids an Stelle eines Atoms Metall enthalten.

Dies stützt die Annahme über die Atomigkeit des Chroms, welches für mehr als zweiatomig zu halten ist. Freilich kann man zwischen den Zahlen 4 und 6 schwanken. Beweist man die Sechsatomigkeit des Chroms, so würde damit zugleich auch die des Eisens, Mangans, Aluminiums, Nickels und Kobalts sich herausstellen, obgleich man alle diese Metalle nie mit einer Atomigkeit, die mehr als 4 beträgt, auftreten sieht. Nichtsdestoweniger scheint es nothwendig, sie alle als vieratomig anzunehmen, unter dem Vorbehalt, später ihre Sechsatomigkeit anzunehmen, falls sich für das Chromfluorid die Formel $CrFl_6$ bestätigen sollte; denn die Annahme der Vieratomigkeit dieser verschiedenen Metalle begründet sich nicht blos auf das Dasein einiger weniger eben besprochener Chromverbindungen, sondern auf andere wichtige Betrachtungen, die früher schon auseinandergesetzt worden sind.

Es muss bemerkt werden, dass, wenn auch das Eisen, das Aluminium etc. sechsatomig wären, die durch die Vereinigung zweier Atome dieser Metalle gebildeten Gruppen dennoch nur sechsatomig zu sein brauchten. Hierfür würde es hinreichen, dass die zwei sie constituirenden Atome, statt zwei, sechs Verwandtschaftseinheiten unter sich austauschten, wie es die folgende Figur zeigt:



Da jedoch diese Annahme durchaus nicht die Substitution des Titans für das Eisen im Titaneisen erklärt, so ist die Annahme vorzuziehen, dass diese Atome nur zwei Verwandtschaften austauschen, und dass die Gruppe einzig desshalb scheinbar sechsatomig ist, weil jedes Atom zwei Attractionscentren hat, die gewöhnlich nicht einwirken, wie es die folgende Figur zeigt, wo die inactiven Attractionscentren durch den Buchstaben *a* bezeichnet sind:



doch kann man diese Hypothesen erst dann in Betrachtung ziehen, wenn für das Chromperfluorid die Formel $CrFl_6$ mit Sicherheit nachgewiesen ist. Bis dahin müssen wir uns an die Vieratomigkeit des Chroms und der ihm ähnlichen Metalle, des Eisens, Mangans, Aluminiums, Kobalts und Nickels halten. Weiter können wir bei der klärung dieser Thatsache nicht gehen.

Das Chrom bildet mit Sauerstoff eine Reihe von Verbindungen, die ebenso vollständig als die Oxydationsreihe des Mangans, vollständiger als die des Eisens ist. Zum richtigen Verständniss dieser Beziehungen schreiben wir die drei Reihen neben einander:

	Chrom-reihe.	Mangan-reihe.	Eisen-reihe.
Protoxyd	CrO	MnO	FeO
Magnet. (salzaft.) Oxyd	Cr_3O_4	Mn_3O_4	Fe_3O_4
Sesquioxyd	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3
Bioxyd	CrO_2	MnO_2	fehlt
Anhydrid (Chromsäure-)	CrO_3	(Mangansäure-) MnO_3	(Eisensäure-) FeO_3
Anhydrid (Ueberchromsäure-)	Cr_2O_7	(Uebermangansäure-) Mn_2O_7	(Uebereisensäure-) fehlt.

Es muss hinzugefügt werden, dass die verschiedenen Anhydride auf der Tabelle nur angeführt sind, weil man die Säuren und Salze kennt, die sich davon ableiten; sie selbst hat man noch nicht isolirt.

Haloidverbindungen des Chroms.

Chromprotochlorid $CrCl_2$. Diese Verbindung stellt man dar, indem man einen Strom von Wasserstoff über Chromperchlorid leitet, welches man in einer Porzellanröhre zur Rothgluth erhitzt hat.

$$Cr_2\left\{\begin{matrix}Cl_3\\ Cl_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} = 2CrCl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Chromperchlorid. Wasserstoff. Chromprotochlorid. Chlorwasserstoffsäure.

Die Verbindung ist weiss, krystallinisch und in Wasser mit blauer Farbe löslich; sie zieht an der Luft Sauerstoff an und geht in ein Chromoxychlorid von der Formel Cr_2Cl_4O über.

Chromperchlorid $Cr_2\left\{\begin{matrix}Cl_3\\ Cl_3\end{matrix}\right.$ lässt sich wasserfrei oder als Hydrat darstellen. Als letzteres erhält man es, wenn man das basische Hydrat $\left.\begin{matrix}Cr_2^{vi}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6$ in Chlorwasserstoffsäure löst.

$$\left.\begin{matrix}Cr_2^{vi}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6 + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + Cr_2\left\{\begin{matrix}Cl_3\\ Cl_3\end{matrix}\right.$$

Maximumchromhydrat. Chlorwasserstoffsäure. Wasser. Chromperchlorid.

Die so dargestellte Verbindung ist grün und in Wasser sehr löslich. Durch Einwirkung von Silbernitrat verliert sie anfänglich nur

1/3 ihres Chlors; erst durch Kòchen gelingt es, das sämmtliche Chlor auszufällen.

Das wasserfreie Chromperchlorid stellt man nach einem Verfahren dar, welches dem zur Darstellung des Aluminiumperchlorids eingeschlagenen entspricht, indem man ein inniges Gemenge von Chromsesquioxyd und Kohlenpulver mit Stärkekleister zu einem Teig anrührt, in Kugeln formt und diese Kugeln glüht. Man erhält auf diese Weise kleine poröse, aus Chromsesquioxyd und Kohle bestehende Massen, da der Kleister durch das Glühen verkohlt wird. Diese Kugeln werden in einer Porzellanröhre zur Rothgluth erhitzt und dann über dieselben ein Chlorstrom geleitet. Unter Entwickelung von Kohlenoxyd bildet sich dann Chromperchlorid, welches sich an den kalten Theilen der Röhre absetzt.

$$\underset{\text{Chromsesquioxyd.}}{Cr_2O_3} + \underset{\text{Kohle.}}{3C} + \underset{\text{Chlor.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3CO} + \underset{\text{Chromperchlorid.}}{Cr_2\left\{\begin{matrix}Cl_3\\Cl_3\end{matrix}\right.}$$

Das Chromperchlorid erscheint in pfirsichblüthrothen Krystallblättchen; es ist in Wasser ganz unlöslich; enthält dieses aber nur 1/10000 Chromprotochlorid, so löst es sich darin unter Wasseraufnahme.

Diese auffallende Erscheinung sucht man sich durch die Annahme zu erklären, dass das Protochlorid einem Theil des Perchlorids sein Chlor entzieht und selbst in Perchloridhydrat übergeht. Das auf Kosten des reducirten Perchlorids gebildete Protochlorid würde dann von Neuem auf eine andere Menge Perchlorid einwirken und so fort, so dass schliesslich die ganze Masse reducirt und anfangs in Protochlorid, dann in lösliches Perchloridhydrat überginge.

Verbindungen des Chroms mit den zweiatomigen Metalloiden.

Chromprotoxyd CrO. Diese Verbindung ist nur von geringem Interesse; sie ist sehr unbeständig und lässt sich nicht rein darstellen. Man erhält das ihr entsprechende Hydrat durch Fällen von Chromprotochlorid vermittelst Alkalien.

$$\underset{\text{Chromprotochlorid.}}{CrCl_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Minimumchromhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Cr''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Chromsesquioxyd Cr_2O_3. Diese Verbindung lässt sich auf verschiedene Weise darstellen.

Am einfachsten glüht man zu diesem Zwecke Mercurochromat in einem hessischen Tiegel. Es entweicht Quecksilber und ein Theil des im Salz enthaltenen Sauerstoffs, während Chromsesquioxyd übrig bleibt.

$$4\left(\begin{matrix}CrO_2{''}\\Hg_2{''}\end{matrix}\right\}O_2\Big) = 8Hg + 5\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) + 2Cr_2O_3$$

Mercurochromat. Quecksilber. Sauerstoff. Chromsesquioxyd.

Um die Verbindung krystallinisch darzustellen, leitet man dampfförmiges Chromylchlorid (Chlorchromsäure) durch eine rothglühende Porzellanröhre.

$$4CrO_2Cl_2 = 2Cr_2O_3 + 4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}$$

Chromylchlorid. Chromsesquioxyd. Chlor. Sauerstoff.

Die Krystalle des Chromsesquioxyds sind kleine rhomboedrische Krystalle, die mit der natürlichen Alaunerde oder dem Korund isomorph sind. Sie besitzen ein spec. Gewicht von 5.21; das des amorphen Chromsesquioxyds ist geringer. Es schmilzt bei der Temperatur des Schmiedefeuers zu einer dunkelgrünen, fast schwarzen Krystallmasse, die Glas ritzt.

Das Chromsesquioxyd ist grün, es wird in der Porzellanmalerei angewandt. Kohle oder Chlor einzeln verändern es auch in der Rothgluth nicht. Durch gleichzeitige Einwirkung beider Elemente bei hoher Temperatur wird es in Chromperchlorid und Kohlenoxyd zerlegt.

Das Oxyd wird nur schwierig von Säuren angegriffen; doch muss man es als basisches Anhydrid ansehen, da man ein ihm entsprechendes Hydrat mit gut ausgesprochenen basischen Eigenschaften kennt.

Maximumchromhydrat $\begin{matrix}Cr_2{}^{vi}\\H_6\end{matrix}\Big\}O_6$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man zunächst Kaliumchromat in stark chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser und leitet durch die Lösung einen Strom von Schwefeligsäureanhydrid, und zwar in solcher Menge, dass die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäss geschüttelt nach 24 Stunden noch den charakteristischen Geruch des Schwefeligsäureanhydrids besitzt.

Unter diesen Bedingungen entsteht, in Folge der reducirenden Kraft des Schwefeligsäureanhydrids, Kaliumsulfat, Schwefelsäure und Chromperchloridhydrat, welches letztere die Flüssigkeit grün färbt.

$$2\left(\begin{matrix}CrO_2\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2\right) + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 3SO_2 = 2\left(\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2\right)$$

Kaliumchromat. Chlorwasserstoffsäure. Schwefeligsäureanhydrid. Kaliumsulfat.

$$+ \begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 + Cr_2Cl_6 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Schwefelsäure. Chromperchlorid. Wasser.

Nach vollständiger Zersetzung des Kaliumchromats setzt man Ammoniak zur Flüssigkeit, wodurch Maximumchromhydrat gefällt wird, das man auf einem Filter sammelt und wascht; es hat die Formel $\begin{matrix}Cr_2^{vi}\\H_6\end{matrix}\Big\}O_6 + 7$ aq.

Diese Verbindung ist in der Kälte in Alkalilösungen löslich, wird aber aus diesen beim Erhitzen von neuem als ein Hydrat gefällt, das in seiner Zusammensetzung von dem vorherigen verschieden, die Formel $\begin{matrix}Cr_2^{vi}\\H_6\end{matrix}\Big\}O_6 + 6$ aq. hat.

Das Maximumchromhydrat löst sich in Säuren mit Leichtigkeit unter Bildung von Chromsalzen auf. Beim starken Erhitzen verliert es Wasser und geht in der Rothgluth unter Feuererscheinung in das wasserfreie, in Säuren unlösliche Sesquioxyd über. Diese Eigenschaft nähert das Chromhydrat den Hydraten des Eisens und Aluminiums.

Die dem Chromhydrat entsprechenden Salze bieten durch ihre allotropischen Modificationen Interesse, welche letzteren auch bei dem Hydrat erscheinen; dieses hat nämlich auch eine verschiedene Färbung, je nachdem man es aus dieser oder jener Modification des Sulfats abgeschieden hat; es ist grau, wenn es aus dem violetten, graublau, wenn es aus dem grünen Sulfat gefällt wurde.

Maximumchromsulfat $\begin{matrix}(SO_2'')_3\\Cr_2^{vi}\end{matrix}\Big\}O_6$. Lässt man Chromoxyd, das man durch Trocknen des Hydrats bei 100⁰ erhalten hat, mehrere Tage in Berührung mit 8—10 Theilen Schwefelsäure, so bildet sich ein violettes Sulfat; dieses wird beim Kochen seiner Lösung grün und nimmt eine rothe Farbe an, wenn man es während einiger Zeit auf 200⁰ erhitzt.

Bariumchlorid fällt das grüne Sulfat nur unvollständig.

Chromalaune $\begin{matrix}(SO_2'')_3\\Cr_2^{vi}\end{matrix}\Big\}O_6 + \begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2 + 24$ aq. Das Chromsulfat verbindet sich mit den Alkalisulfaten zu Doppelsalzen, die mit 24 Mo-

lekülen Wasser krystallisiren. Diese Salze sind mit den Alaunen isomorph und werden aus diesem Grunde Chromalaune genannt.

Das Kaliumchromdoppelsulfat erhält man durch Mischung einer wässrigen Lösung von Kaliumchromat, Schwefelsäure und Alkohol. Bei dieser Mischung muss man sorgfältig die Erwärmung der Flüssigkeit vermeiden, da im entgegengesetzten Falle ein grünes, unkrystallisirbares Doppelsulfat an Stelle der violetten krystallisirbaren Modification entstehen würde. Uebrigens geht die grüne Modification, längere Zeit sich selbst überlassen, durch eine molekulare Umlagerung in den violetten krystallisirbaren Chromalaun über.

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung des Chromalauns:

$$4\left(\begin{matrix}CrO_2\\K_2\end{matrix}\Big\} O_2\right) + 10\left(\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\Big\} O_2\right) + 3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + 11\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$$

Kaliumchromat. Schwefelsäure. Alkohol. Wasser.

$$= 3\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + 2\left(\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\} O_2\right) + 2\left[\begin{matrix}(SO_2'')_3\\Cr_2^{VI}\end{matrix}\Big\} O_6, \begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\Big\} O_2 + 24aq\right]$$

Essigsäure. Kaliumsulfat. Kaliumchromalaun.

Ersetzt man bei dieser Darstellung das Kaliumchromat durch Natriumchromat oder Ammoniumchromat, so erhält man den Natrium- resp. Ammoniumalaun.

Der Kaliumchromalaun krystallisirt in violetten Octaedern, die mit den Aluminium- oder Manganalaunen isomorph sind. Er ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Bei 80⁰ geht der violette Alaun in unkrystallisirbaren grünen Alaun über.

Chromsäureanhydrid CrO_3. Man bereitet eine kochend gesättigte wässrige Lösung von Kaliumbichromat. Nach dem Erkalten fügt man zu 100 Volumen der Flüssigkeit 120—150 Volume Schwefelsäure; die Flüssigkeit erwärmt sich anfangs stark und setzt dann beim Erkalten aus Chromsäureanhydrid bestehende Nadeln ab. Durch Abgiessen der Flüssigkeit trennt man die Nadeln und presst sie längere Zeit zwischen zwei porösen Platten.

Da die so dargestellte Verbindung stets etwas Schwefelsäure enthält, muss man die Krystalle zu ihrer Reinigung in Wasser lösen und der Lösung etwas Bariumchromat zusetzen; die Schwefelsäure wird durch das Bariumchromat ausgefällt, indem die entsprechende Menge Chromsäureanhydrid in Lösung tritt. Da das Bariumchromat selbst unlöslich ist, geht es nicht in die Flüssigkeit über und hat keinen Einfluss auf die Reinheit des Präparates.

Nachdem die Flüssigkeit durch Absetzen klar geworden ist, giesst man sie ab und lässt sie im luftleeren Raume krystallisiren.

Das Chromsäureanhydrid krystallisirt in langen, schön rothen Nadeln. In der Hitze zersetzt es sich in Sauerstoff und Chromsesquioxyd. In derselben Weise, doch langsamer, wirkt Licht auf die Verbindung ein.

In Folge seiner grossen Unbeständigkeit ist das Chromsäureanhydrid ein energisches Oxydationsmittel. Es wird durch Alkohol augenblicklich, nicht selten unter Entzündung reducirt. Schwefeligsäureanhydrid und andere Reductionsmittel wirken in gleicher Weise. Chlorwasserstoffsäure verwandelt die Verbindung in Wasser und Chromperchlorid, während gleichzeitig Chlor frei wird.

$$\underset{\text{Chromsäure-anhydrid.}}{2CrO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{12\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chromperchlorid.}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Chlor.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

In Gegenwart leicht oxydirbarer Basen, wie z. B. Ferrohydrat, wird das Chromsäureanhydrid reducirt und bildet in Folge dessen keine Salze.

Die Chromsäure $\left.\begin{matrix}CrO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ ist unbekannt, während man eine Reihe von Salzen kennt, die dieser Säure entsprechen, wenn man sich deren Wasserstoff durch Metall ersetzt denkt. Diese neutralen Salze haben die allgemeine Formel $CrO_2''\left\{\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}\right.$, wo M' ein einatomiges Metall bedeutet. Auch das Bestehen von sauren Salzen von der Formel $CrO_2''\left\{\begin{matrix}OM'\\OH\end{matrix}\right.$ lässt sich begreifen, obwohl bis jetzt noch keines von diesen dargestellt worden ist.

Das wichtigste aller Chromate ist das Kaliumchromat.

Neutrales Kaliumchromat $\left.\begin{matrix}CrO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$. Die hauptsächlichste Quelle des Chroms ist das von den Mineralogen Chromeisenstein genannte Mineral, welches die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Cr_2^{vi}\\Fe''\end{matrix}\right\}O_4$ hat.

Dieses wird mit der Hälfte seines Gewichts Salpeter geglüht; durch gegenseitige Einwirkung entsteht dann Kaliumchromat. Unter diesen Umständen wirkt der im Kaliumnitrat enthaltene salzbildende Rest der Salpetersäure als Oxydationsmittel.

Man erschöpft die Masse mit Wasser und fügt ihr dann Essigsäure hinzu, um die Kieselsäure aus dem Kaliumsilicat abzuscheiden,

welches aus dem im Mineral enthaltenen Quarz entstanden ist. Durch die Essigsäure wird gleichzeitig das neutrale Kaliumchromat in Kaliumbichromat übergeführt, welches man durch Krystallisation trennt. Das gereinigte Bichromat löst man dann in Wasser und fügt der Lösung auf 297 Theile des Salzes 138 Theile Kaliumcarbonat hinzu, worauf die Flüssigkeit beim Abdampfen schöne gelbe, aus neutralem Kaliumchromat bestehende Krystalle absetzt.

$$\left.\begin{matrix} CrO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\right. \\ CrO_2''\left\{OK\right. \end{matrix}\right\} + CO''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. = CO''O + 2\left(CrO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.\right).$$

Kaliumbichromat. — Kaliumcarbonat. — Kohlensäureanhydrid. — Neutr. Kaliumchromat.

Die Färbekraft des neutralen Kaliumchromats ist so bedeutend, dass man schon mit sehr geringen Mengen des Salzes grosse Mengen Wasser gelb färben kann.

Gechlorte Abkömmlinge der Chromsäure. Es giebt eine Verbindung von der Zusammensetzung $CrO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, welche normale Chromsäure darstellt, in der ein Hydroxyl durch Chlor vertreten ist, während das andere unverändert bleibt. Diese Verbindung, das Chromchlorhydrin, kann jedoch nur in Verbindung mit zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure bestehen, wie aus der Formel $CrO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right., 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right)$ ersichtlich wird. Die Chlorwasserstoffsäure scheint in dieser Verbindung dieselbe Rolle zu spielen, wie das Krystallwasser in den Krystallen, und man hat aus diesem Grunde nicht nöthig, ihr bei der Erklärung der atomistischen Verhältnisse des Körpers Rechnung zu tragen.

Da das Chromchlorhydrin noch ein typisches Wasserstoffatom enthält, kann es dasselbe unter Bildung von Salzen gegen Metall umtauschen. Eine solche kaliumhaltige Verbindung ist bekannt, sie besitzt die Formel $CrO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\Cl\end{matrix}\right.$ und wurde früher unpassender Weise als Kaliumchloridchromat bezeichnet. Sie wird dargestellt, indem man Kaliumchromat mit Chlorwasserstoffsäure kocht, wobei die Flüssigkeit beim Erkalten schöne rothe Nadeln absetzt.

$$CrO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + CrO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\Cl\end{matrix}\right.$$

Neutr. Kaliumchromat. — Chlorwasserstoffsäure. — Wasser. — Kaliumchlorid. — Kaliumchloridchromat.

Ferner ist eine Verbindung bekannt, die durch Substitution von zwei Chloratomen an Stelle von zwei salzbildenden Resten der in

den neutralen Chromaten vorkommenden Basen entstanden gedacht werden kann.

Dieser Körper trägt den wenig passenden Namen Chlorchromsäure; er müsste Chromylchlorid genannt werden. Seine Formel ist $CrO_2'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$; in Berührung mit Wasser zersetzt er sich in Chlorwasserstoffsäure und Chromsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Chlorchromsäure.}}{CrO_2'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Wasser.}}{\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O} = \underset{\text{Chromsäureanhydrid.}}{CrO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} \right)}$$

Diese Verbindung stellt man durch Destillation eines Gemenges von geschmolzenem Natriumchlorid, Kaliumchromat und Schwefelsäure dar.

Condensirte Abkömmlinge der Chromsäure. Die Chromsäure kann sich wie die anderen vielbasischen Säuren, besonders wie die Schwefelsäure, der sie in ihrer Constitution entspricht, condensiren. Man kennt zwar die Bichromsäure $\begin{matrix} CrO_2'' \\ \\ CrO_2'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \right.$, die der Bischwefelsäure entspricht, nicht, ebensowenig wie die Trichromsäure $\begin{matrix} CrO_2'' \\ \\ CrO_2'' \\ \\ CrO_2'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \\ \\ O \\ OH \end{matrix} \right.$, wohl aber ist eine Säure bekannt, die nur dadurch von der Bichromsäure unterschieden ist, dass sie einmal an Stelle des Chromyls CrO_2'' das Radikal Sulfuryl SO_2'' enthält; es ist dies die Sulfochromsäure $\begin{matrix} CrO_2'' \\ \\ SO_2'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \right.$; ausserdem giebt es Salze, die sich von der Sulfochromsäure, der unbekannten Bichromsäure, sogar von der Trichromsäure ableiten lassen. Von diesen erwähnen wir das Kaliumbichromat und das Kaliumtrichromat.

Kaliumbichromat $\begin{matrix} CrO_2'' \\ \\ CrO_2'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OK \\ O \\ OK \end{matrix} \right.$. Bei der Darstellung des neutralen Kaliumchromats ist die Bildung dieses Salzes bereits erwähnt worden. Es bildet schöne orangerothe Krystalle, deren Färbekraft der des neutralen Kaliumchromats gleich ist.

Kaliumtrichromat $\left.\begin{matrix} CrO_2'' \\ CrO_2'' \\ CrO_2'' \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OK \\ O'' \\ O'' \\ OK \end{matrix} = K_2Cr_3O_{10}$. Diese Verbindung scheidet sich in schönen, schwarzrothen Krystallen ab, wenn man eine bei 60^0 gesättigte Lösung von Kaliumbichromat in gewöhnlicher Salpetersäure erkalten lässt. Die Verbindung schwärzt sich an der Luft, siedet zwischen 145^0 und 150^0 und besitzt ein spec. Gewicht von 3.631.

Ueberchromsäure H_2CrO_4. Diese Säure ist nicht mit Sicherheit bekannt. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure entsteht eine Verbindung, der man die Zusammensetzung der Ueberchromsäure oder des Ueberchromsäureanhydrids zuschreibt; sie ist blau, in Aether löslich und sehr unbeständig.

Chromsulfide. Von derartigen Verbindungen ist ein Sesquisulfid Cr_2S_3 zu erwähnen.

Reactionen der Chromsalze. Die Haupteigenschaften der Chromsalze sind folgende:

1) Fixe Alkalien geben mit löslichen Minimumsalzen einen tiefbraunen Niederschlag, der hellbraun wird. Mit Maximumsalzen geben sie einen violetten, im Ueberschuss in der Kälte löslichen, beim Kochen wieder erscheinenden Niederschlag.

2) Schwefelwasserstoffsäure fällt weder die Maximum- noch die Minimumsalze.

3) Schwefelalkalien geben mit Minimumsalzen einen schwarzen, mit Maximumsalzen einen graulich gelben, aus Maximumhydrat bestehenden Niederschlag.

4) Alle Chromverbindungen geben beim Glühen mit einem Gemenge von Kaliumcarbonat und Nitrat lösliches Kaliumchromat.

Kobalt Co.

Atomgewicht = 59. Molekulargewicht unbekannt.

Man kann das reine metallische Kobalt durch Reduction seines Oxyds mit Kohle bei hoher Temperatur darstellen; reiner erhält man das Metall durch Glühen des Kobaltoxalats.

$$\underset{\text{Kobaltoxalat.}}{Co''C_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Kobalt.}}{Co}$$

Das Kobalt wird auch durch Reduction seines Oxyds durch Wasserstoff erhalten. Fand die Reduction bei einer verhältnissmässig geringen Temperatur statt, so ist das erhaltene Metall pyrophorisch.

Ferner giebt es noch einen dritten Prozess zur Darstellung des Kobalts, durch Reduction seines Chlorids durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur.

Das Kobalt ist silberweiss, hat einen feinkörnigen Bruch, ein spec. Gewicht von 8.50, es ist magnetisch und wenig hämmerbar.

Es ist beinahe ebensowenig schmelzbar als das Eisen; man kann das Metall bei gewöhnlicher Temperatur unbeschränkt lange in der Luft und unter dem Wasser unzersetzt erhalten; dagegen oxydirt es sich leicht bei erhöhter Temperatur.

Das Kobalt verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod, löst sich langsam unter Wasserstoffentwickelung in Schwefelsäure und Salzsäure; auch durch Salpetersäure wird es angegriffen.

Das Kobalt verbindet sich mit zwei Atomen Chlor, Brom, Jod und Fluor unter Bildung folgender Gruppen:

Kobaltchlorid	$CoCl_2$
„ bromid	$CoBr_2$
„ jodid	CoJ_2
„ fluorid	$CoFl_2$

Ausserdem bildet sich beim Auflösen von Kobaltsesquioxyd in Chlorwasserstoffsäure eine rothe Flüssigkeit, die bei der geringsten Steigerung der Temperatur Chlor entwickelt. Man nimmt an, dass diese Flüssigkeit ein Chlorid von der Formel Co_2Cl_6 enthält.

Mit Sauerstoff bildet das Kobalt folgende Verbindungen:

ein Protoxyd	CoO
„ Sesquioxyd	Co_2O_3
„ magnetisches Oxyd	Co_3O_4.

Dem Protoxyd entspricht das Hydrat $\left.\begin{matrix}Co''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, welches Minimumkobaltsalze bildet, indem es für zwei Atome typischen Wasserstoff Säureradikale aufnimmt.

Dem Sesquioxyd müsste das Hydrat $\left.\begin{matrix}Co_2^{vi}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$ entsprechen, welches selbst unbekannt ist, obwohl sein zweites Anhydrid $\left.\begin{matrix}Co_2^{vi}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ existirt. Das Sesquioxyd löst sich unter Bildung von Maximumsalzen in Säuren, besonders in Essigsäure; diese Salze sind sehr unbeständig.

Der Hitze ausgesetzt verlieren sie Sauerstoff und gehen in die Minimumsalze über.

Man kennt drei, den drei Eisensulfiden entsprechende, Kobaltsulfide, nämlich:

das Kobaltprotosulfid	CoS
„ „ sesquisulfid	Co_2S_3
„ „ bisulfid	CoS_2.

Ferner kann sich das Kobalt mit Phosphor und Arsen verbinden.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass die Annahme der Vieratomigkeit der Kobaltsalze nicht mit absoluter Sicherheit zu machen ist, da dieses Metall fast immer bivalent auftritt und die Verbindungen, wo es mit höherer Atomigkeit begabt ist, so unbeständig sind, dass man ihre Formeln nicht mit Sicherheit feststellen kann, ausgenommen bei dem Sesquioxyd, was aber bei der Zweiatomigkeit des Sauerstoffs nichts beweist.

Nichtsdestoweniger können wir das Kobalt kaum von den anderen Metallen der Gruppe trennen und müssen seine Atomigkeit gleich 4 setzen, da die Maximumverbindungen der Metalle dieser Reihe, je mehr man sich vom Aluminium entfernt und dem Kobalt und Nickel nähert, an Beständigkeit verlieren, ferner weil über die Formeln der Maximumkobaltsalze, obwohl ihre Zusammensetzung nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden kann, in Folge der Analogien des Kobalts mit dem Eisen und Mangan, kein Zweifel bleiben kann.

Die Annäherung zwischen Kobalt und Eisen und die Vieratomigkeit des ersteren Metalles werden noch viel deutlicher ersichtlich werden, wenn wir, was in dem organischen Theil geschehen wird, die Cyanverbindungen dieser Körper betrachten.

Reactionen der Kobaltsalze. Die Kobaltsalze kann man an folgenden Eigenschaften erkennen:

1) Sie sind alle, wenn auch in verschiedenen Nuancen, von rother Farbe; eines von ihnen, das Chlorid, wird beim Erhitzen blau und nimmt beim Erkalten, in Berührung mit Luft, seine ursprüngliche Farbe wieder an. Aus diesem Grunde braucht man das Salz als sympathetische Tinte, da die Intensität der blauen Farbe die der rothen soweit übertrifft, dass die mit letzterer geschriebenen Zeichen unsichtbar sind und erst beim Erhitzen blau erscheinen.

2) Fixe Alkalien geben einen blauen Niederschlag von Minimumkobalthydrat.

3) Ammoniak bewirkt eine ähnliche Reaction; doch ist der Niederschlag unvollständig, und findet bei Säureüberschuss oder in Gegenwart eines Ammoniumsalzes gar nicht statt. Die ammoniakalische Lösung, die man erhält, wird dann auch durch Kaliumhydrat nicht gefällt; die Fällung tritt aber ein, wenn man die Flüssigkeit nach Behandlung mit dem Alkali der Luft aussetzt, wobei sich Kobaltsesquioxydhydrat abscheidet. Uebrigens ist das Kobalt auch durch Ammoniumsulfid fällbar.

4) Schwefelwasserstoffsäure fällt die Kobaltsalze nicht.

5) Schwefelalkalien bringen einen schwarzen, in verdünnter Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag von Kobaltsulfid hervor.

6) Alkalicarbonate erzeugen in den wässrigen Lösungen der Kobaltsalze einen rosenfarbenen Niederschlag von Kobaltcarbonat.

7) Vor dem Löthrohre erhitzt und mit den verschiedenen Flussmitteln versetzt, geben die Kobaltverbindungen in beiden Flammen eine schön blaue Perle.

Nickel Ni.

Atomgewicht = 59. Molekulargewicht unbekannt.

Das Nickel wird im metallischen Zustande durch ganz dieselben Prozesse dargestellt, wie die, welche beim Kobalt erwähnt wurden.

Es ist silberweiss, hämmerbar, ductil und bei gewöhnlicher Temperatur magnetisch; doch verliert es seinen Magnetismus bei 350°; sein spec. Gewicht beträgt 8.666, wenn es vorher geschmiedet wurde; es ist ebensowenig schmelzbar als das Mangan.

Kohle kann mit dem Nickel eine Verbindung eingehen, die das reine Metall an Schmelzbarkeit übertrifft und dem Gusseisen entspricht. An der Luft wird das Nickel nicht verändert, obwohl es bei erhöhter Temperatur im Sauerstoff brennt. Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es unter Wasserstoffentwickelung; auch Salpetersäure löst es.

Seit mehreren Jahren hat man das Nickel in der Industrie angewandt; es ist ein Bestandtheil der belgischen und schweizerischen Scheidemünzen; ferner ist es in 25 Theilen neben 25 Theilen Zink und 50 Theilen Kupfer im s. g. Pagfond enthalten, das man bei der Uhrenfabrikation etc. gebraucht.

Das Nickel geht mit den Halogenmetalloiden Verbindungen von der allgemeinen Formel NiR'_2 ein.

Sauerstoff vereinigt sich in zwei Verhältnissen mit dem Metalle und bildet das Protoxyd NiO und das Sesquioxyd Ni_2O_3. Dem Protoxyd entspricht das Hydrat $\left.\begin{matrix}Ni''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Der Wasserstoff dieses Hydrats lässt sich unter Bildung von Nickelsalzen durch Säureradikale ersetzen; man erhält so die Minimumsalze. Das Sesquioxyd verliert in Gegenwart von Oxyden Sauerstoff, indem es in ein Minimumsalz übergeht; mit Chlorwasserstoffsäure bildet es unter Chlorentwickelung das Protochlorid; man kennt kein anderes der letzteren Verbindung entsprechendes Nickelsalz.

Die einfachen und doppelten Nickelsulfate sind nicht blos mit den Minimumeisen-, Mangan- und Kobaltsulfaten, sondern auch mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumreihe isomorph.

Die Vieratomigkeit des Nickels lässt sich noch schwerer als die des Kobalts beweisen. Wir haben hier nur noch eine einzige Verbindung, das Sesquioxyd, auf die wir diese Vieratomigkeit gründen könnten, und das ist ein unbeständiger Körper, der zur Säurebildung unfähig ist und ebensogut als aus dem Zusammentreten mehrerer Sauerstoffmoleküle entstanden gedacht werden kann, also für den Beweis der Vieratomigkeit des Nickels kaum eine Stütze bietet.

Auf der anderen Seite hat das Nickel die grössten Beziehungen zum Zink, Magnesium etc.; es könnte desshalb beim ersten Blick gerechtfertigt erscheinen, es den zweiatomigen und nicht den vieratomigen Metallen einzureihen.

Nichtsdestoweniger veranlassen uns dieselben Gründe, die uns bewogen haben, das Kobalt neben das Eisen zu stellen, in gleicher Weise mit dem Nickel zu verfahren, da die Analogie zwischen Nickel und Kobalt sehr gross ist. Wir müssen sagen, seine absolute oder wahre Atomigkeit ist gleich 4, seine scheinbare ist niemals von 2 verschieden.

Unterscheidungsmerkmale der Nickelsalze:

1) Sie sind smaragdgrün gefärbt.

2) Fixe Alkalien bringen darin einen apfelgrünen Niederschlag von Nickelhydrat hervor.

3) Sind die Salze ganz neutral, so werden sie unvollständig von Ammoniak gefällt; bei Gegenwart von freier Säure oder einem Ammoniumsalz tritt die Fällung nicht ein. Der Niederschlag ist im Ueberschuss löslich und die Flüssigkeit wird blau.

4) Schwefelwasserstoffsäure fällt sie nicht; Schwefelalkalien fällen daraus einen schwarzen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

5) Kaliumcyanid ruft einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag hervor, der sich bei Sättigung der Lösung mit Schwefelsäure wieder zurückbildet. Auf dieser Eigenschaft beruht die Trennung des Nickels vom Kobalt, indem Kaliumcyanid zwar auch mit den Salzen des letzteren Metalls einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag hervorruft, der aber, einmal aufgelöst, durch Schwefelsäure nicht wieder hervorgerufen wird.

Blei Pb.

Atomgewicht = 207. Molekulargewicht unbekannt.

Das Blei findet sich in der Natur nur selten gediegen, meist in Verbindung mit Schwefel als Bleiglanz, vor; neben dieser Verbindung erwähnen wir noch als bleihaltige Verbindungen: das Weissbleierz (Bleicarbonat), Vitriolbleierz (Sulfat), Pyromorphit (Phosphat), Rothbleierz (Chromat) etc.

Man gewinnt das Blei gewöhnlich aus dem Bleiglanz. Zur Darstellung des metallischen Bleies aus dem Bleiglanz giebt es verschiedene Methoden.

Nach der einen röstet man das Erz unvollständig, wodurch ein Theil des Sulfids in Sulfat umgewandelt wird.

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{PbS} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Bleisulfat.}}{PbSO_4}$$

Aus einer anderen Menge entsteht durch das Rösten Bleioxyd und Schwefeligsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{2PbS} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{2SO_2} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{2PbO}$$

Eine dritte Menge des Minerals bleibt unverändertes Bleisulfid.

Wenn man die Oxydation so weit fortgeschritten glaubt, dass das Gemenge die passenden Verhältnisse von Sulfid, Sulfat und Oxyd enthalte, verschliesst man die Oeffnungen des Ofens, durch welche

während des Röstens frische Luft zu dem Erz trat, und erhitzt lebhaft, wobei der Schwefel des Bleisulfids auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds und Sulfats verbrennt und Schwefeligsäureanhydrid neben metallischem Blei entsteht.

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{PbS} + \underset{\text{Bleisulfat.}}{PbSO_4} = \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{2SO_2} + \underset{\text{Blei.}}{2Pb}$$

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{PbS} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{2PbO} = \underset{\text{Schwefeligsäureanhydrid.}}{SO_2} + \underset{\text{Blei.}}{3Pb}$$

Wie man sieht, sind bei diesem Process zwei Stadien, die Röstperiode und nachher die Schmelzperiode, zu unterscheiden.

Nach einer andern Methode verwandelt man das Bleisulfid durch vollständiges Rösten in Oxyd, welches letztere man nachher mit Kohle reducirt.

Die Gewinnung des Bleies vermittelst Rösten heisst die Röstarbeit.

Auch durch Erhitzen des Bleiglanzes vermittelst metallischen Eisens gewinnt man Blei, indem der Schwefel an das Eisen tritt (die sogenannte Niederschlagsarbeit).

Ein grosser Theil des Bleies ist Nebenprodukt bei der Verarbeitung der gold- oder silberhaltigen Bleierze auf die beiden ersteren Metalle. Das Blei, welches man durch Reduction der bei diesem Process sich abscheidenden Bleiglätte erhält, wird Frischblei oder auch Hartblei genannt.

Das aus dem Bleiglanz dargestellte Blei ist stets silberhaltig; man trennt es von dem Silber durch verschiedene hier nicht näher zu beschreibende Methoden.

Das Blei ist von graublauer Farbe und besitzt, frisch geschnitten, ein metallisches Ansehen; es oxydirt sich an der Luft, ist weich und lässt, auf Papier gerieben, Striche zurück.

Das spec. Gewicht des reinen Bleies ist 11.445, doch wird es durch Dichtschlagen geringer, statt sich zu vermehren, wie dies bei den anderen Metallen der Fall ist.

Das Blei krystallisirt in regulären Octaedern oder in vierseitigen Pyramiden. Man kann diese Krystalle künstlich erhalten.

Es schmilzt bei 334^0 und kann im Gasgebläse verflüchtigt werden. In Bezug auf seine Hämmerbarkeit nimmt es den sechsten, in Bezug auf seine Ductilität den achten Rang ein; seine Zähigkeit ist sehr gering.

Das geschmolzene Blei hat die Eigenschaft, eine kleine Menge Oxyd aufzulösen und spröde zu werden; durch Umrühren des geschmolzenen Metalls mit Kohle kann man ihm seine ursprünglichen Eigenschaften zurückgeben. In gewöhnlicher Temperatur kann man das Blei unverändert an der Luft aufbewahren; es scheint sich eine dünne Oxydschicht zu bilden, die das weitere Fortschreiten der Oxydation verhindert. In der Hitze dagegen oxydirt es sich leicht.

Lässt man Blei und destillirtes Wasser an der Luft stehen, so absorbirt das Metall Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid und bildet ein Hydrat des Bleicarbonats. Lösliche Salze, besonders Calciumsulfat, verhindern das Eintreten dieser Reaction. Hieraus erklärt sich, warum die bleiernen Pumpenröhren sich nicht oxydiren.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wirken kaum merkbar auf das Blei ein, doch greift concentrirte Schwefelsäure das Metall unter Entwickelung von Schwefeligsäureanhydrid und Entstehung von Bleisulfat an. Das beste Lösungsmittel für Blei ist die Salpetersäure.

Blei verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einem Amalgam, das flüssig oder fest ist, je nachdem das Quecksilber oder das Blei darin vorherrschen.

Das Blei ist vieratomig; es kann sich mit 4 Molekülen zweier einatomiger, organischer Radikale, nämlich dem Methyl und Aethyl, verbinden, z. B.:

Bleimethyl . . . . . . $Pb\,(CH_3)'_4$;
Bleiaethyl . . . . $Pb\,(C_2H_5)'_4$.

Die Formel dieser Verbindungen ist nicht zweifelhaft; denn man kann darin ein Viertel des Aethyls oder Methyls durch Chlor oder Jod ersetzen, was unmöglich wäre, wenn sie weniger als 4 Moleküle dieser Radikale enthielten.

Auf die einatomigen Elemente wirkt das Blei stets mit einer Atomigkeit von 2 ein, d. h. es sättigt sich nie. Wir kennen:

ein Bleichlorid . . . . $PbCl_2$
„ „ bromid . . . . $PbBr_2$
„ „ jodid . . . . PbJ_2
„ „ fluorid . . . . $PbFl_2$.

Das Blei verbindet sich auch mit den zweiatomigen Metalloiden; mit dem Schwefel bildet es eine einzige Verbindung:

das Bleisulfid . . . . PbS.

Mit dem Sauerstoff geht das Blei vier scharf getrennte Oxyde ein:

das Bleisuboxyd	. . . . . .	Pb_2O
„ „ protoxyd	. . . . . .	$Pb''O$
die „ Mennige	. . . . . .	Pb_3O_4
das „ bioxyd (Bleisäureanhydrid)		$Pb^{IV}O_2$.

In den beiden letzteren dieser Oxyde tritt das Blei mit seiner grössten Atomigkeit auf.

Neben das Protoxyd ist ein condensirtes Hydrat von der Formel $\begin{matrix} Pb'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \right. \\ Pb'' \left\{ OH \right. \end{matrix}$ zu stellen, dem Salze entsprechen; in Betreff des einfachen Hydrates $Pb''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$ ist zu bemerken, dass dasselbe zwar selbst noch nicht dargestellt worden ist, dass man aber eine grosse Zahl von Salzen kennt, die der Substitution von Säureradikalen an Stelle des typischen Wasserstoffs der Base ihre Entstehung verdanken.

Haloidverbindungen des Bleies.

Bleichlorid $Pb''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$. Diese Verbindung stellt man durch Erhitzen von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure dar. Das Bleichlorid ist ein weisses Pulver, welches nach seiner Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in schönen silberweissen Krystallnadeln auskrystallisirt.

Auch durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder der Lösung eines Chlorids zu der kalten Lösung eines Bleisalzes erhält man die Verbindung.

$$1) \quad \underset{\text{Bleioxyd.}}{PbO} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Bleichlorid.}}{Pb''Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

$$2) \quad \underset{\text{Neutrales Bleinitrat.}}{Pb''\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Natriumchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Natriumnitrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix} NO_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{Bleichlorid.}}{Pb''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.}$$

Das Bleichlorid ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Alkohol löst es nicht.

Beim Erhitzen schmilzt das Bleichlorid schon unter der Rothglühhitze; stärker erhitzt stösst es Dämpfe aus. Die geschmolzene Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse, die man auch Hornblei nennt.

Industriell stellt man zu den Zwecken der Malerei Verbindungen von Bleichlorid und Bleioxyd, Bleioxychloride, dar, deren wahre atomistische Constitution nicht bekannt ist. Diese Verbindungen sind alle gelb; eine derselben, das Kasseler Gelb, wird durch Erhitzen von Ammoniumchlorid mit Bleiglätte in bestimmten Verhältnissen dargestellt.

Bleibromid $PbBr_2$. Diese Verbindung entsteht durch die doppelte Zersetzung eines Bleisalzes mit einem löslichen Bromid. Das Bleibromid ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser. Es wird wie das Chlorid durch Auflösung in heissem Wasser und Erkaltenlassen der Flüssigkeit in schönen gelben Krystallblättchen erhalten.

Bleijodid PbJ_2. Es wird in derselben Art wie das Bromid und Chlorid dargestellt, durch Zusatz eines löslichen Jodids zu einem Bleisalz.

Das Bleijodid ist gelb, unlöslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser löslich, dagegen viel löslicher in heissem Wasser. Beim Erkalten einer heiss angefertigten Lösung krystallisirt die Verbindung in sehr schönen goldgelben Blättchen. Sie geht beim Schmelzen an der Luft unter Verlust von Jod in ein Oxyd über. Unter Luftabschluss erhitzt wird sie erst röthlich-gelb, darauf ziegelroth, dann rothbraun und schmilzt zu einer Flüssigkeit von derselben Farbe, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Das Bleijodid verbindet sich unter Bildung von Doppelsalzen mit Chlorwasserstoffsäure, Kaliumjodid, Ammoniumjodid etc.; seine Verbindung mit dem Ammoniak besitzt die Zusammensetzung $[H_6Pb''N_2]J_2$, man könnte sie als Plumbodiammoniumjodid bezeichnen.

Verbindungen des Bleies mit den zweiatomigen Metalloiden.

Bleisulfid PbS. Das Bleisulfid findet sich natürlich vorkommend als Bleiglanz. Künstlich lässt sich die Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein lösliches Bleisalz darstellen.

$$Pb''\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S = Pb''S + 2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Neutrales Bleinitrat. — Schwefelwasserstoff. — Bleisulfid. — Salpetersäure.

Das durch doppelte Zersetzung dargestellte Bleisulfid ist ein amorphes, schwarzes Pulver. Der Bleiglanz krystallisirt im regulären

System. Seine Krystalle sind graublau und metallglänzend. Sein spec. Gewicht beträgt 7.25 bis 7.7; es schmilzt in der Rothgluth und lässt sich selbst etwas verflüchtigen.

Wie bereits bemerkt, bildet sich beim Rösten des Bleiglanzes neben Schwefeligsäureanhydrid Bleioxyd und Bleisulfat. Auch wurde schon erwähnt, dass der Bleiglanz unter Luftabschluss mit Bleioxyd und Sulfat erhitzt neben Schwefeligsäureanhydrid metallisches Blei giebt. Chlorwasserstoffsäure ist auf Bleiglanz ohne Wirkung, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure wandelt unter Sauerstoffabgabe das Bleisulfid in Bleisulfat um, indem sie in Schwefeligsäureanhydrid und Wasser zerfällt.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Bleisulfid in Bleinitrat unter Abscheidung von Schwefel; letzterer rührt von anfänglich gebildetem und durch die Salpetersäure wieder zersetztem Schwefelwasserstoff her.

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{PbS} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O\Big)} = \underset{\text{Bleinitrat.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Ist die Salpetersäure concentrirt, so oxydirt sie einen Theil des sich absetzenden Schwefels auf ihre Kosten, es entsteht Schwefelsäure und diese fällt eine aequivalente Bleimenge als unlösliches Sulfat. Man erhält also in diesem Falle neben den Produkten, die durch die Einwirkung verdünnter Säure entstehen, noch ausserdem Bleisulfat.

Ist die Säure so concentrirt, als man sie darstellen kann, so wird sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure übergeführt und man erhält als Endprodukt nur Bleisulfat.

Der Bleiglanz ist sehr häufig silberhaltig; der in kleinen Krystallen vorkommende ist an letzterem Metall am reichsten.

Neben dem Sulfid von der Formel PbS scheint ein Bleisulfid mit nur halb so viel Schwefel Pb_2S und ein solches mit nur ein Viertel so viel Schwefel Pb_4S vorzukommen. Die erstere der beiden erwähnten Verbindungen bildet sich bei der hüttenmännischen Verarbeitung des Bleies; sie lässt sich auch künstlich durch Zusammenschmelzen von zwei Atomen Blei mit einem Atom Schwefel darstellen. Das Viertel Bleisulfid erhält man durch Glühen von 100 Theilen Bleiglanz mit 84 Theilen Blei.

Bleiprotoxyd PbO. Erhitzt man Blei an der Luft, so bildet sich ein gelbes Pulver, welches man Massicot nennt; es ist das Blei-

protoxyd. Dieselbe Verbindung entsteht beim mässigen Glühen von Bleicarbonat oder Bleinitrat. Durch Schmelzen des Massicot erhält man ein Produkt, das beim Erkalten krystallisirt und im Handel als Bleiglätte vorkommt.

Das Bleioxyd hat unter verschiedenen Umständen verschiedene Farben. Die Bleiglätte z. B. verwandelt ihre ursprünglich röthlichgelbe Farbe beim Erhitzen in eine zeisiggelbe um, nimmt aber beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an.

Kocht man Bleiglätte mit sehr concentrirter Kaliumhydratlösung, so löst sie sich; setzt sich aber beim Erkalten in kleinen, sehr schweren Krystallen wieder ab.

Zur Rothgluth erhitztes und geschmolzenes Bleioxyd absorbirt, gerade wie das Silber, Sauerstoff und giebt ihn auch beim Erkalten wieder ab. Erhitzt man die Verbindung in einem irdenen Tiegel, so verbindet sie sich mit der Kieselsäure des Tiegels zu einem schmelzbaren Silicat, so dass der Tiegel in sehr kurzer Zeit durchfressen wird.

Das Bleiprotoxyd geht durch doppelte Zersetzung mit Säuren in sehr beständige Bleisalze über. Es löst sich, wie bereits bemerkt, auch in alkalischen Flüssigkeiten und kann die Rolle eines Säureanhydrids spielen. Doch überwiegen seine basischen Eigenschaften seine sauren bei weitem.

Erhitzt man Bleiprotoxyd längere Zeit an der Luft, ohne es zu schmelzen, so wird es in Mennige umgewandelt.

Bleihydrat $Pb''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Wenn auch das Hydrat selbst unbekannt ist, so giebt es doch eine grosse Zahl ihm entsprechender Salze. Von diesen erwähnen wir als die wichtigsten das Bleisulfat, Nitrat, Chromat, Acetat und Carbonat.

Bleisulfat $\left.\begin{matrix}(SO_2)''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2$. Für die Zwecke der Zeugdruckerei stellt man Aluminiumacetat durch Fällen von Aluminiumsulfat vermittelst Bleiacetat dar, wobei Bleisulfat als Nebenprodukt entsteht.

$$\underset{\text{Aluminiumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}(SO_2'')_3\\Al_2^{vi}\end{matrix}\right\}O_6} + 3\underset{\text{Bleiacetat.}}{\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Aluminiumacetat.}}{\left.\begin{matrix}Al_2^{vi}\\(C_2H_3O)_6\end{matrix}\right\}O_6} + 3\underset{\text{Bleisulfat.}}{\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2\right)}$$

Das Bleisulfat ist ein weisses, in Wasser unlösliches, in sauren Flüssigkeiten wenig lösliches Pulver. Ammoniumsalze lösen es, indem

sie mit ihm doppelte Zersetzung erleiden. Von den Ammoniumsalzen ist das Ammoniumtartrat die Verbindung, die das Bleisulfat am besten löst.

Das Bleisulfat wird durch die Hitze allein nicht zersetzt, eine Eigenschaft, die es durchgängig von den Sulfaten aller anderen gewöhnlichen Metalle unterscheidet. Durch Eisen, Zink und Kohle wird es reducirt. Mit Kohle entsteht, je nach den Verhältnissen, in welchen die beiden Körper gemengt sind und je nach der grösseren oder geringeren Schnelligkeit des Erhitzens, Bleisulfid, Bleisubsulfid, selbst metallisches Blei; in den beiden letzteren Fällen entweicht Schwefeligsäureanhydrid.

Kocht man Bleisulfat mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so entsteht durch Umsetzung Bleicarbonat und Natriumsulfat.

Ueberlässt man ein feuchtes Gemenge von einem Molekül Bleisulfat mit einem halben Molekül Kalk sich selbst, so bildet sich Bleihydrat, welches man durch Auflösen in Essigsäure in das Acetat überführen kann.

Bleinitrat $Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung wird durch Auflösen von Bleioxyd oder metallischem Blei in kochender Salpetersäure dargestellt. Das Salz ist in Säuren wenig löslich und fällt aus diesem Grunde kurz nach seiner Bildung wieder aus. Man löst es dann in Wasser und lässt es krystallisiren.

Das Bleinitrat ist in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem; in Alkohol ist es unlöslich.

Hitze zerlegt die Verbindung in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd.

Kocht man Bleinitrat mit Bleioxyd und Wasser, so wandelt es sich in ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\OH\end{matrix}\right.$ um.

$$\underset{\text{Neutr. Bleinitrat.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{PbO} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Basisches Bleinitrat.}}{2\left(Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\OH\end{matrix}\right.\right)}$$

Das Bleinitrat geht durch Erhitzen mit metallischem Blei und Wasser in ein Bleinitrit mit einem Ueberschuss von Blei über. Letztere Verbindung verwandelt sich, wenn man einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch ihre Lösung leitet, in Bleicarbonat und neutrales Bleinitrit.

1) $$Pb''\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases} + Pb_2 = \left.\begin{array}{l}Pb''\{ONO\\Pb''\{O\\ \quad\ O\\Pb''\{ONO\end{array}\right\}$$

Neutr. Bleinitrat. Blei. Bleinitrit (mit 3 Atom. Blei).

2) $$\left.\begin{array}{l}Pb''\{ONO\\Pb''\{O\\ \quad\ O\\Pb''\{ONO\end{array}\right\} + 2CO_2 = 2\left(\begin{array}{l}CO''\\Pb''\end{array}\Big\}O_2\right) + Pb''\begin{cases}ONO\\ONO\end{cases}$$

Bleinitrit (mit 3 Atom. Blei). Kohlensäure-anhydrid. Bleicarbonat. Neutr. Bleinitrit.

Bleichromat $\left.\begin{array}{r}CrO_2''\\Pb''\end{array}\right\}O_2$. Das Bleichromat stellt man durch doppelte Zersetzung dar, indem man Bleiacetat mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat zusammenbringt.

$$\left.\begin{array}{r}CrO_2''\\K_2\end{array}\right\}O_2 + Pb''\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} = \left.\begin{array}{r}CrO_2''\\Pb''\end{array}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\K\end{array}\right\}O\right)$$

Kaliumchromat. Bleiacetat. Bleichromat. Kaliumacetat.

Das Bleichromat kommt auch natürlich in rothen, dem monoklinoedrischen System angehörigen Prismen vor. Es trägt den mineralogischen Namen Rothbleierz oder Krokoit.

Das künstlich dargestellte Chromat ist von schön gelber Farbe es wird in der Malerei als Chromgelb angewandt. Zur Rothgluth erhitzt schmilzt es und hat dann beim Erkalten eine rothbraune Farbe.

Ist die Lösung des Kaliumchromats, welche man mit neutralem Bleiacetat fällt, nicht neutral, so besitzt der Niederschlag, je nach den Umständen, verschiedene Nuancen. Auch die Temperatur, bei welcher der Niederschlag hervorgebracht wird, ist auf die Farbe von Einfluss.

Im Allgemeinen enthalten die Niederschläge mehr Blei, wenn ihre Farbe röther ist.

Neutrales Bleiacetat $Pb''\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + 3\ aq$. Lässt man Luft und Essigsäure zugleich auf Blei einwirken, so bildet sich ein basisches Bleiacetat. Löst man letzteres in einem Ueberschuss von Essigsäure und dampft ab, so scheidet die Flüssigkeit schöne Krystalle von der Zusammensetzung $Pb''\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + 3\ aq$. ab.

Auch durch Lösen von Mennigen in Essigsäure erhält man dieselbe Verbindung.

Das neutrale Bleiacetat ist in Wasser sehr löslich. Durch Ammoniak wird die Verbindung nicht gefällt, da dieses die Bleisalze

nicht in Hydrat, sondern in basische (Sub-) Salze verwandelt und die Bleisubacetate löslich sind.

Eine wässrige Lösung von neutralem Bleiacetat löst die Mennige in der Hitze mit Leichtigkeit. In diesem Falle entsteht entweder einfach ein zweibasisches Salz, oder Salze mit mehreren Atomen Blei.

Ein Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Lösung irgend eines dieser Salze geleitet, fällt Bleicarbonat aus, während gleichzeitig neutrales Bleiacetat zurückgebildet wird.

$$\underset{\text{Neutr. Bleiacetat.}}{Pb''\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{PbO} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Zweibasisches Bleiacetat.}}{2\left(Pb\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}\right)}$$

$$\underset{\text{Zweibasisches Bleiacetat.}}{2\left(Pb''\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}\right)} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} = \underset{\text{Bleicarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Neutr. Bleiacetat.}}{Pb''\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Neutrales Bleicarbonat $\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung kommt natürlich als Weissbleierz, Cerussit, in rhombischen Säulen krystallisirt vor. Künstlich lässt sich das Bleicarbonat als weisses Pulver durch Zusatz einer Lösung von Bleiacetat zu einer Natriumcarbonatlösung darstellen.

Das Bleicarbonat (Bleiweiss) ist eine geschätzte weisse Farbe und wird desshalb industriell in grossem Maassstabe dargestellt. Zu diesem Zwecke bedient man sich verschiedener Methoden.

Nach der sogenannten holländischen Methode füllt man Gefässe mit Essig, hängt in dieselben spiralförmig aufgerolltes Blei, schliesst das Ganze unvollständig mit einer Bleiplatte und gräbt das Ganze in Mist, der sich bei einer Temperatur von 35° bis 40° in Fäulniss befindet.

Unter diesen Bedingungen sind die Bleiplatten dem gleichzeitigen Einfluss von Luft, Essigsäuredämpfen und von der Fäulniss des Mistes herrührendem Kohlensäureanhydrid ausgesetzt.

Die Luft und die Essigsäure bewirken zunächst die Bildung basischen Bleiacetats, welches in Berührung mit Kohlensäureanhydrid in neutrales Bleiacetat und Bleicarbonat umgesetzt wird.

Von Zeit zu Zeit klopft man die dem Metall anhängende Schicht beider Salze ab und wascht das Produkt, um das Carbonat vom Acetat zu trennen.

Nach dem französischen Verfahren, welches nach Thénard's Vorschlag bei Clichy bei Paris ausgeführt wird, löst man reine Mennige in Essigsäure und zwar so viel von ersteren, dass man ein Acetat mit drei Atomen Blei erhält.

$$\left.\begin{array}{l} Pb'' \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ O \end{array} \right. \\ Pb'' \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right. \\ Pb'' \left\{ OC_2H_3O \right. \end{array} \right\} + 3\,aq.$$

Durch die Lösung des Salzes leitet man dann einen Strom von Kohlensäureanhydrid, wo sich dann zwei Atome Bleioxyd als Carbonat abtrennen und neutrales Bleiacetat zurückgebildet wird.

$$\underset{\text{Basisches Bleiacetat.}}{\left.\begin{array}{l} Pb'' \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ O \end{array} \right. \\ Pb'' \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right. \\ Pb'' \left\{ OC_2H_3O \right. \end{array} \right\}} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2} = \underset{\text{Bleicarbonat.}}{2\left(\begin{array}{l} CO'' \\ Pb'' \end{array} \right\} O_2 \Big)} + \underset{\text{Neutr. Bleiacetat.}}{Pb'' \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{array} \right.}$$

Das entstandene neutrale Bleiacetat wird von neuem mit Mennigen gekocht und liefert eine neue Menge basischen Acetats, mit welchem man weiter in angegebener Weise verfährt, so dass dieselbe Menge Essigsäure immer wieder von neuem in Anwendung kommt.

Das nach der französischen Methode dargestellte Bleiweiss deckt nicht so gut wie das nach dem holländischen Verfahren bereitete, weil es aus durchsichtigen Krystalltheilchen besteht. Man kann seine Deckkraft verstärken, wenn man es mit etwas Kaliumcarbonat kocht.

Nach dem englischen Verfahren wird ausgeglühte Bleiglätte angefeuchtet und innig mit Bleiacetat gemengt und über das Ganze ein Strom von Kohlensäureanhydrid geleitet. Der Vortheil dieses Verfahrens ist die Schnelligkeit, mit welcher sich das Bleiweiss bildet, sein Nachtheil, dass die Farbe oft nicht rein ist.

Nach dem deutschen (österreichischen) Verfahren leitet man Dämpfe von Essigsäure und Kohlensäureanhydrid auf Bleiplatten, die in geheizten Kammern aufgehängt sind. Der chemische Vorgang ist derselbe, wie bei der holländischen Methode.

Das Bleicarbonat spaltet sich in der Hitze in Bleioxyd und Kohlensäureanhydrid.

$$\underset{\text{Bleicarbonat.}}{\left. \begin{array}{l} CO'' \\ Pb'' \end{array} \right\} O_2} = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{Pb''O}$$

In Säuren löst es sich unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid auf, während Wasser und das der angewandten Säure entsprechende Bleisalz entsteht.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = CO_2 + Pb''\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Bleicarbonat. Salpetersäure. Kohlensäureanhydrid. Bleinitrat. Wasser.

Schwefelwasserstoff wirkt auf Bleicarbonat ebenso wie auf die übrigen Bleisalze ein, indem Bleisulfid gebildet wird. Aus diesem Grunde ist die Anwendung von Bleifarben überall zu vermeiden, wo eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff Statt haben kann.

Um Gemälden, die mit Bleiweiss gemalt und nachher durch Schwefelwasserstoff geschwärzt worden sind, ihre ursprüngliche Farbe wiederzugeben, hat man vorgeschlagen, dieselben mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln. Das Bleisulfid wird dann zu Bleisulfat oxydirt, welches, wie das Bleiweiss, weiss ist.

Bleihydrat mit zwei Atomen Metall $\begin{matrix}Pb''\\ \\Pb''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\OH\end{matrix}\right.$. — Durch Fällen eines löslichen Bleisalzes vermittelst eines Alkalis, z. B. Kaliumhydrat, erhält man eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung. Das Bleihydrat ist in 1/7000 seines Gewichtes Wasser löslich. Auch löst es sich in einem Ueberschuss von Alkalien. Es ist weiss, geht aber beim Erwärmen unter Wasserverlust in röthliches, wasserfreies Bleioxyd über.

Bleisuperoxyd (Bleibioxyd, Bleisäureanhydrid) PbO_2. Die Mennige können, wie gleich erwähnt werden wird, als ein Bleiplombat angesehen werden. Bei der Behandlung mit Säuren werden die Elemente des Bleiprotoxyds aus ihnen abgeschieden und es bleibt ein braunes Pulver zurück, das man wascht und trocknet; es ist das Bleisäureanhydrid, Bleisuperoxyd.

Auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf in Wasser suspendirtes Bleiprotoxyd lässt sich die Verbindung darstellen.

Das Bleisuperoxyd ist ein Säureanhydrid; es verbindet sich mit Basen zu krystallisirten Salzen. Fremy hat durch Erhitzen der Verbindung mit Kaliumhydrat eine krystallisirte Verbindung erhalten, der er die Formel $PbO_2,K_2O + 3\,aq.$ zuschreibt; ihre rationelle Constitution wird aber wahrscheinlicher durch die Formel $\left.\begin{matrix}Pb^{IV}\\K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,aq.$ ausgedrückt, indem man nämlich das Salz auf den Typus der normalen

Bleisäure $\left.\begin{matrix}Pb^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ bezieht. Das Bleisuperoxyd verliert beim Erhitzen mit Säure Sauerstoff und geht in ein Bleisalz über. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Bleisuperoxyd ist aus diesem Grunde ein energisches Oxydationsmittel.

$$\underset{\text{Bleisuperoxyd.}}{2PbO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)} = \underset{\text{Bleisulfat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}SO_2''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Mennige (salzartiges Bleioxyd) Pb_3O_4. Diese Verbindung kann als ein von der normalen Bleisäure durch die Substitution von Pb''_2 für H_4 in derselben abgeleitetes Salz betrachtet werden.

$$\underset{\text{Bleisäure.}}{\left.\begin{matrix}Pb^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4} - \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Blei.}}{2Pb''} = \underset{\text{Bleiplombat. (Mennige.)}}{\left.\begin{matrix}Pb^{IV}\\Pb''_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Die Mennige lassen sich auch wirklich darstellen, indem man eine Lösung von Bleisäureanhydrid (Bleisuperoxyd) in Kaliumhydrat und eine solche von Bleiprotoxyd in derselben Base vermengt, wo die Mennige als Hydrat ausfallen.

Industriell stellt man die Mennige durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Wasser auf Bleiprotoxyd dar; die auf diese Weise dargestellte Verbindung hat aber keine constante Zusammensetzung.

Die Mennige sind von schön rother Farbe und finden als Farbe vielseitige Anwendung.

Charakteristische Eigenschaften der Bleisalze. Folgende Eigenschaften zeichnen die löslichen Bleisalze aus:

1) Chlorwasserstoffsäure ruft darin einen weissen, in Ammoniak unlöslichen und von diesem in seiner Färbung nicht veränderten Niederschlag von Bleichlorid hervor, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in krystallinischen Blättchen auskrystallisirt.

2) Schwefelwasserstoffsäure ruft die Bildung eines schwarzen, in Ammoniumsulfid unlöslichen Niederschlags von Bleisulfid hervor, der von kochender Salpetersäure, unter Bildung von löslichem Nitrat, und gleichzeitiger Bildung von unlöslichem Sulfat, angegriffen wird.

3) Schwefelsäure fällt die Salze weiss; der Niederschlag ist in Ammoniumtartrat löslich.

4) Lösliche Chromate geben mit Bleisalzen einen gelben, in Kaliumhydrat löslichen Niederschlag.

5) Fixe Alkalien bringen einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag hervor.

Die Bleisalze wirken auf den Organismus sehr giftig ein; die mit Bleiarbeiten beschäftigten Handwerker sind der sogen. Bleikolik ausgesetzt, die mit dem Tode enden kann.

Platin Pt.

Atomgewicht = 197. Molekulargewicht unbekannt.

Bis in die letzten Jahre geschah die metallurgische Behandlung des Platins auf nassem Wege; man trennte das Mineral mechanisch von den beigemengten erdigen Bestandtheilen und behandelte es dann mit Königswasser, welches das Platin und ein wenig Iridium auflöste; die Flüssigkeit wurde darauf abgegossen, bis beinahe zur Trockne eingedampft und durch eine concentrirte Lösung von Ammoniumchlorid gefällt. Der Niederschlag von Ammoniumplatindoppelchlorid wurde mit alkoholischem Wasser gewaschen und geglüht; es blieb eine schwammige Masse von Platin (Platinschwamm) zurück, den man zwischen den Händen in Pulver verwandelte und mit Wasser zu einem Teig ansetzte. Dieser Teig, in einen eisernen Cylinder gepresst, gab eine Metallmasse von bestimmter Consistenz, die man nur zur Rothgluth zu erhitzen und durch Schlagen mit dem Hammer bei dieser erhöhten Temperatur zusammenzuschweissen brauchte, um sie für die weiteren Zwecke brauchbar zu machen.

1861 hat Deville eine Arbeit von hohem Interesse über die Metallurgie des Platins veröffentlicht, in der er für die Methode auf nassem Wege die Methode auf trocknem Wege einführt.

Hundert Theile des Erzes, die mechanisch von ihren Unreinigkeiten befreit sind, werden mit einem gleichen Gewichte Bleisalz (Bleisulfid) geschmolzen. Das in dem Erz enthaltene Eisen bemächtigt sich des Schwefels des Bleiglanzes und das Platin legirt sich mit dem freigewordenen Blei; dann fügt man der geschmolzenen Masse 50 Theile Blei hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis man keinen durch Körner hervorgebrachten Widerstand mehr fühlt, zu welchem Zeitpunkt

die Reaction vollendet ist. Während dieser Operation muss die Temperatur wenigstens den Schmelzpunkt des Goldes erreichen und kann selbst ohne Nachtheil über denselben hinausgehen.

Ist man an diesem Stadium der Operation angelangt, so bläst man Luft in den Tiegel; der Schwefel geht in freiwerdendes Schwefeligsäureanhydrid über; ein Theil des Bleiglanzes wird zu Blei reducirt, das sich mit dem platinhaltigen Gemenge legirt, während das Eisen und das Kupfer, die als Sulfid vorhanden waren, an der Oberfläche der Schmelze Schichten von Oxyd bilden.

Entwickelt sich kein Schwefeligsäureanhydrid mehr, so fügt man dem Gemenge 2 Theile Braunstein und ungefähr 10 Theile Glas hinzu; es bildet sich alsdann eine schmelzbare, mangan-, eisen- und kupferhaltige Schlacke neben einer Metallmasse; man lässt erkalten, zerbricht den Tiegel und entfernt aus ihm die Legirungen des Platins und Bleies, die sich sehr leicht von der Schlacke ablösen.

Darauf bringt man diese Legirungen in ein aus Kohlenasche gemachtes poröses Gefäss (Kupelle), das selbst wieder auf einen mit Coke gefüllten und auf seinem unteren Theil durchbohrten Tiegel gesetzt ist. Tiegel und Kupelle werden jetzt in Berührung mit Luft in einem besonderen Ofen (Kupellenofen) erhitzt. Das Blei oxydirt sich in Bleioxyd. Dieses schmilzt, filtrirt durch die Poren der Kupelle und fällt auf den Coke, wo es zu Metall reducirt wird, das aus der unteren Oeffnung des Tiegels herausfliesst, während das Platin zurückbleibt; diese Operation nennt man Kuppellation. Man erhält nach ihr das Platin in Blumenkohlform; das Metall enthält jetzt noch einige Hundertstel Blei, ein wenig Osmium, Iridium und Rhodium; man thut es in einen kleinen Kalkofen und schmilzt es im Knallgasgebläse so lange, bis sich aus der geschmolzenen Masse keine Dämpfe von Blei mehr entwickeln, noch der Geruch von Osmium bemerkbar wird; man kann dann das Metall giessen.

Das auf diese Weise erhaltene Platin enthält Iridium und selbst Rhodium; doch ist diese Legirung für die technischen Zwecke dem reinen Platin vorzuziehen.

Man kann bei einer derartigen Operation mit ohngefähr 10 Kilogr. des Erzes auf einmal arbeiten.

Will man vollständig reines Platin haben, so muss man das käufliche Platin in Königswasser lösen und der Lösung unter Lichtabschluss Kalk hinzufügen. Das Iridium wird als Oxyd gefällt; man filtrirt und fällt das Platin in dem Filtrat durch Ammoniumchlorid; der Niederschlag wird gewaschen, darauf geglüht; der Platinschwamm, den man

so erhält, kann man dann weiter für die verschiedenen Platinverbindungen verwenden.

Man kann das Platin ferner als schwarzes Pulver (Platinmohr) erhalten, indem man eine Lösung von Platinchlorid mit Kaliumhydrat und Alkohol so lange kocht, bis die Masse nicht mehr aufschäumt. Der sich absetzende schwarze Staub muss zur vollständigen Reinigung mit Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Kaliumhydrat und endlich mit Wasser gewaschen werden.

Das zusammengehämmerte Platin hat eine ziemlich glänzend weisse Farbe, die die Weisse des Silbers jedoch nicht erreicht. Seine Ductilität lässt es den dritten, seine Hämmerbarkeit den fünften Rang unter den Metallen einnehmen.

Ein Platindraht von 2 Millimeter Durchmesser zerreisst erst bei 124 Kilogramm Belastung. Das Platin ist härter als das Silber, weniger hart als das Kupfer und Eisen. Ein Gehalt an Iridium vermehrt seine Härte; sein spec. Gewicht beträgt geschmiedet 21.47, geschmolzen nur 21.15. Man findet es in der Natur in Würfeln krystallisirt; es ist in mehreren seiner Verbindungen mit dem Osmium und Iridium isomorph.

Das Platin widersteht der Hitze des heftigsten Schmiedefeuers, aber man kann es leicht im Knallgasgebläse schmelzen. In der Rothglühhitze lässt es sich, wie das Eisen, mit sich selbst zusammenschweissen.

Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur; auch wird es, wenn es nicht mit Silber legirt ist, von Salpetersäure nicht angegriffen. Königswasser löst es unter Bildung von Platinperchlorid.

Kaliumhydrat und Lithiumhydrat rufen die Oxydation des Platins unter Bildung eines schmelzbaren Alkaliplatinats hervor. Diese Oxydation geht besonders bei Gegenwart von Kaliumnitrat schnell von Statten. Natriumhydrat wirkt weniger leicht als die beiden anderen Alkalien.

Kaliumbisulfat greift in der Hitze das Platin ebenfalls an. Während das Metall sich langsam mit Chlor verbindet, sind Brom und Jod auf dasselbe ohne Einwirkung. Phosphor und Arsen verbinden sich mit dem Platin zu löslichem Phosphid und Arsenid. Erhitzt man eine phosphorhaltige, organische Materie in einem Platintiegel, so wird der Tiegel schnell durch den freigewordenen Phosphor zerfressen.

Schwefel kann sich in der Hitze mit dem Platin verbinden, wenn das Metall im fein zertheilten Zustande ist.

In Gegenwart von Kohle verwandelt Kieselsäureanhydrid das Platin in eine lösliche Kieselverbindung; desshalb darf man einen Platintiegel nie direkt in einem Kohlenfeuer erhitzen, sonst zerstört die in der Kohle eingeschlossene Kieselerde den Tiegel. Fein zertheiltes Platin legirt sich mit Quecksilber; am bequemsten erhält man das Amalgam durch Elektrolyse einer Platinverbindung in Gegenwart von Quecksilber.

Das Platin wirkt katalytisch, selbst wenn es in Blattform ist, hauptsächlich aber in der Form von Platinschwamm oder Platinmohr. Es wurde bereits erwähnt, dass Platinschwamm die Entzündung von Wasserstoff einleitet; wir werden in der organischen Chemie sehen, dass man sich des Platinmohrs zur Oxydation von einer Menge Substanzen bedient.

Platin ist vieratomig; es bildet zwei Reihen von Verbindungen; in der einen ist sein Substitutionswerth = 2, in der andern hat es seine Maximumsättigungscapacität. Wir kennen folgende Verbindungen:

das Platinprotochlorid	$PtCl_2$
„ „ perchlorid	$PtCl_4$
„ „ perbromid	$PtBr_4$
„ „ protojodid	PtJ_2
„ „ perjodid	PtJ_4

Die Chloride, Bromide und Jodide des Platins können sich mit den Alkalichloriden, Bromiden und Jodiden unter Bildung von Doppelchloriden von der allgemeinen Formel $PtCl_4$, 2 MCl verbinden.

Das Platinperchlorid stellt man durch Auflösung des Metalls in Königswasser und nachheriges Abdampfen des Säureüberschusses dar.

Das Platinperchlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen zunächst in Chlor und Platinprotochlorid, dann in Chlor und metallisches Platin. Die Doppelsalze, die es mit den Alkalichloriden bildet, sind fast unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol. In der Rothgluth zersetzen sie sich in das Chlorid des Alkalis, Chlor und Platin.

Das Platinammoniumchlorid hinterlässt nach dem Erhitzen nur metallisches Platin, da das Ammoniumchlorid flüchtig ist.

Es giebt zwei Platinsulfide: Das Protosulfid PtS und das Bisulfid PtS_2; man stellt sie auf dem Wege der doppelten Zersetzung, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die entsprechenden Chloride dar.

$$PtCl_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + PtS_2$$

Platin-perchlorid.	Schwefel-wasserstoff.	Chlorwasser-stoffsäure.	Platin-bisulfid.

Diese Sulfide lösen sich in Alkalisulfiden und spielen die Rolle von Säureanhydrosulfiden.

Von den Verbindungen des Platins mit dem Sauerstoff sind zwei bekannt, das Platinprotoxyd PtO und das Platinbioxyd PtO_2; ersteres stellt man durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Platinprotochlorid, letzteres durch Einwirkung desselben Alkalis auf Platinperchlorid dar; doch muss man, da diese Oxyde in Alkalien löslich sind, nachher mit Säure fällen. Jedem dieser beiden Oxyde entspricht ein Hydrat. Das dem Protoxyd entsprechende Minimumhydrat ist noch nicht analysirt worden. Seine wahrscheinliche Formel ist $\left.\begin{matrix}Pt''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Das Maximumhydrat, das dem Bioxyd entspricht, hat die Formel $\left.\begin{matrix}Pt^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$.

Der typische Wasserstoff dieser Hydrate kann entweder durch Säureradikale ersetzt werden, es bilden sich alsdann Platinsalze, oder durch Alkalimetalle, wo dann Platinate entstehen. Diese Hydrate sind demnach ebensowohl Säuren, als Basen, und ihre Anhydride müssen als indifferente Oxyde angesehen werden.

Reactionen der Platinsalze. Die Platinsalze zeigen folgendes charakteristische Verhalten:

1) Chlorwasserstoffsäure fällt sie nicht.

2) Schwefelwasserstoff fällt einen schwarzen, in Schwefelalkalien löslichen Niederschlag, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, getrennt angewandt, löslich in Königswasser ist.

3) In nicht zu verdünnten Lösungen rufen Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid gelbe Niederschläge hervor, die auch in verdünnten Lösungen auf Zusatz von ein wenig Alkohol entstehen.

Allgemeine Bemerkungen über die vieratomigen Metalle.

Wir haben gesehen, dass diese Gruppe alle Körper von zweifelhafter Atomigkeit enthält; wir dürfen aus diesem Grunde mit Recht folgende Fragen zur Erörterung bringen:

1) Warum haben wir das Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom und Aluminium nicht zu den sechsatomigen Metallen gerechnet, indem wir uns auf die Existenz des Chromfluorids $CrFl_6$ stützten?

2) Warum haben wir nicht beim Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Quecksilber etc. uns durch dieselbe Schlussfolge führen lassen, wie beim Nickel, und sehen ihre wirkliche Atomigkeit als vier an, während ihre scheinbare nur zwei ist? Könnte man nicht zu Gunsten dieser Ansicht den Isomorphismus ihrer Verbindungen mit dem der Minimumverbindungen des Nickels, Kobalts, Eisens zur Geltung bringen?

3) Warum betrachtet man nicht das Platin und Palladium als mit einer wirklichen Atomigkeit von sechs begabt, indem man sich auf die unbestreitbaren Analogien des Platins mit dem Palladium und auf den Isomorphismus der Platinverbindungen mit denen des Iridiums stützt?

Hier die Antwort auf die drei Fragen der Reihe nach:

1) Die Formel des Chromfluorids ist zu wenig sicher festgestellt, um dieser Verbindung Rechnung zu tragen.

2) Magnesium, Zink etc. können aus folgenden Gründen nicht als vieratomig angesehen werden. Das Quecksilber gehört nicht zur Magnesiumreihe, man hat daher keinen Grund, seine Atomigkeit zu vier anzunehmen; das Kupfer bietet in seinem Verhalten solche Analogien mit dem Quecksilber, dass man es sich nicht versagen kann, beiden Metallen die gleiche Atomigkeit einzuräumen; ferner zwingt uns der Isomorphismus der anderen Metalle der Magnesiumreihe mit dem Kupfer, diese Metalle als zweiatomige anzusehen, gerade so wie ihr Isomorphismus mit dem Eisen und Nickel uns bewegen könnte, sie als vieratomig zu betrachten. Es mag nun sein, dass man einige unter ihnen eher dem Nickel als dem Kupfer nähern muss; aber wir haben durchaus keinen unzweifelhaft feststehenden Anhaltspunkt und sind desshalb genöthigt, uns an die scheinbare Atomigkeit zu halten.

Uebrigens beweist der Isomorphismus zweier gegebener Verbindungen noch durchaus nicht die Existenz von Verbindungen einer höheren Ordnung als die, welche man als isomorph erkannt hat. So würde es z. B. fehlerhaft sein, wenn man sagen wollte, die Zinksalze sind mit den Minimumeisensalzen isomorph; nun existiren Maximumeisensalze, desshalb muss es auch Maximumzinksalze geben, oder wenigstens ist, wenn diese Salze unbeständig sind, die Atomigkeit des Zinks 4, wie die des Eisens.

Marignac hat gezeigt, dass zwei Körper isomorph sind, wenn

sie dieselbe Zahl von einfachen Atomen, die in ähnlicher Weise gruppirt sind, enthalten, einerlei, durch welche Zahl auch die Atomigkeit dieser letzteren ausgedrückt werde. So hat er z. B. nachgewiesen, dass zwei Verbindungen, die dieselbe Atomzahl enthalten, isomorph sind, obwohl die eine Fluor anstatt Sauerstoff enthält.

Hieraus wird leicht ersichtlich, dass das Minimumeisensulfat $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O_2 + 7$ aq. und das Zinksulfat $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Zn'' \end{matrix}\right\} O_2 + 7$ aq. isomorph sind, da sie dieselbe Zahl von einfachen Atomen enthalten, ohne dass man dadurch für das Zink dieselbe Atomigkeit wie für das Eisen anzunehmen gezwungen sei.

3) Die im Vorhergehenden über den Isomorphismus angestellten Betrachtungen beantworten auch die Frage über die Atomigkeit des Platins. Gewisse Verbindungen dieses Metalls können mit Iridiumverbindungen derselben Stufe isomorph sein, ohne dass die Atomigkeit des Platins sechs zu sein braucht; doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Entdeckung neuer Thatsachen die Chemiker zur Annahme der Sechsatomigkeit des Platins zwingen wird.

Fünfte Gruppe: Fünfatomige Metalle.

Bis jetzt ist uns kein dieser Gruppe angehöriges Metall bekannt.

Sechste Gruppe: Sechsatomige Metalle.

Dieser Gruppe ordnen wir, wie bereits bemerkt, das Wolfram, Molybdaen, Iridium, Rhodium und Ruthenium unter.

Keines dieser Metalle hat ein zum eingehenderen Studium einladendes Interesse.

Allgemeine Bemerkungen über die Oxyde.

Darstellung.

1) Hat der zu oxydirende Körper die Eigenschaft, sich direkt mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu verbinden, wie dies beim Schwefel, Phosphor, Zink, Eisen, Kalium etc. der Fall ist, so stellt man das Oxyd durch direkte Verbrennung des Körpers in der Luft dar.

2) Ist die direkte Oxydation eines Körpers in dieser Weise nicht möglich, so erhitzt man ihn mit oxydirenden Mitteln, wie z. B. Salpetersäure; man erhält dann entweder ein Hydrat, wenn das darzustellende Oxyd, wie z. B. Zinnoxyd, ein Säureanhydrid ist, oder ein Nitrat, wenn dasselbe ein basisches Anhydrid ist, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist; durch Glühen des Hydrats oder Nitrats erhält man das wasserfreie Oxyd.

3) Man kann ferner das Oxyd eines Metalls durch Glühen seines Carbonats erhalten, wobei Kohlensäureanhydrid frei wird und das Oxyd zurückbleibt; hiervon machen die Alkalicarbonate sowie die Carbonate des Bariums und Strontiums eine Ausnahme; diese werden durch Hitze nicht zersetzt.

4) Man fällt ein beliebiges lösliches Salz, z. B. ein Chlorid, durch eine Alkalibase; es bildet sich dann entweder, wie z. B. bei den Silbersalzen, ein Niederschlag von Oxyd, den man dann nur auf einem Filter gut auszuwaschen braucht; oder es fällt ein Hydrat aus, das man zu seiner Verwandelung in wasserfreies Oxyd waschen und glühen muss.

5) Man erhitzt ein Superoxyd im Wasserstoffstrom, um es in eine niedere Oxydationsstufe zu verwandeln; so stellt man z. B. mit Hülfe des Mangansuperoxyds das Manganprotoxyd dar.

6) Man erhält gewisse Superoxyde durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Protoxyde.

Eintheilung.

Man theilt die Oxyde in fünf Klassen:

1) Die basischen Oxyde, oder besser, nach der heutigen Ausdrucksweise: die basischen Anhydride.

2) Die sauren Oxyde oder Säureanhydride.

3) Die indifferenten Oxyde, die bald als basische, bald als Säureanhydride auftreten.

4) In die vierte Klasse setzen wir die Oxyde, die man als wirkliche Salze betrachten kann, in welchen ein Theil des Metalls dem Wasserstoff eines Hydrats desselben Körpers, der die Rolle einer Säure spielt, substituirt ist. Ein Beispiel hierfür ist das magnetische Eisenoxyd, das man als durch die Substitution eines Atoms Eisen für zwei Wasserstoffatome in dem Hydrat $\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ gebildet ansehen kann; solche Oxyde kann man als salzartige Oxyde bezeichnen.

5) In die fünfte Klasse gehören Oxyde, die weder Säure-, noch basische Anhydride sind, die sich aber durch Verlust eines Theiles ihres Sauerstoffs in basische Anhydride, und manchmal durch Hinzutreten einer neuen Menge Sauerstoffs, in Säureanhydride verwandeln können; dies sind die eigentlichen Oxyde.

Diesen fünf Klassen müsste man eine sechste Klasse hinzufügen, die alle die Oxyde enthält, die sich keiner der vorhergehenden Klassen einreihen lassen; zu dieser Zahl gehörten dann z. B. das Kohlenoxyd, das Stickoxyd, das Stickoxydul etc.

Einwirkung verschiedener Agentien auf die Oxyde.

I. Einwirkung der Hitze.

Mit Ausnahme des Platin-, Rhodium-, Iridium-, Palladium-, Ruthenium-, Quecksilber- und Silberoxyds, die durch die Hitze allein zersetzbar sind, widerstehen die metallischen Protoxyde den höchsten Hitzgraden, die wir hervorzubringen im Stande sind. Höhere Oxyde werden häufiger in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt. Unter den Oxyden der Metalloide widerstehen manche der Einwirkung der Hitze, während andere zersetzt werden. Wasser zersetzt sich unter der Einwirkung der Hitze allein erst bei 2500°.

II. Einwirkung des Lichts.

Gewisse Oxyde verändern sich unter dem Einflusse des Lichts, wenn man sie auf Geweben fixirt, ohne dass man genau die Art der Modification, die sie erleiden, feststellen kann.

III. Einwirkung der Elektricität.

Ein hinreichend starker elektrischer Strom zersetzt die Oxyde, es entstehen dann entweder die beiden Elemente des Oxyds (wie z. B. bei der Elektrolyse des Wassers), oder das Oxyd zerlegt sich in Sauerstoff und ein sauerstoffärmeres Oxyd, wie dies beim Kohlensäure-

anhydrid der Fall ist, das sich in Kohlenoxyd und Sauerstoff umwandelt.

Da die Metalloxyde zum grössten Theil in Wasser unlöslich sind, und die darin löslichen in die Hydrate übergehen, so hat man die Wirkung der Elektricität auf diese Körper noch nicht untersucht; man könnte dieses vielleicht bei denen thun, die schmelzbar sind, indem man sie während des Hindurchgehens des Stroms im geschmolzenen Zustande erhält. Uebrigens ist es nicht zweifelhaft, dass sie durch Elektricität zersetzt werden, da die beständigsten Hydrate diesem Agens nicht widerstehen.

IV. Einwirkung des Sauerstoffs.

Sauerstoff ist entweder ohne Einwirkung auf die Oxyde, oder tritt mit ihnen unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe in Verbindung. Ein Beispiel der letzteren Art ist die Umwandelung des Bariumprotoxyds in das Bariumsuperoxyd und das Verbrennen des Kohlenoxyds in Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid.

V. Einwirkung des Wasserstoffs.

Wasserstoff ist gänzlich wirkungslos auf die Protoxyde der Alkalien, alkalischen Erden und Erden; dagegen reducirt er bei gelinder Rothglühhitze die Protoxyde der meisten anderen Metalle, indem er das Metall in Freiheit setzt; nur das Manganprotoxyd widersteht seiner Einwirkung. Lässt man Wasserstoff auf die Superoxyde der Metalle einwirken, deren Protoxyde seiner Einwirkung widerstehen, so führt er diese Körper auf die niedrigste Oxydationsstufe zurück. So verwandelt z. B. ein Wasserstoffstrom das Manganbioxyd in sein Protoxyd.

Gewisse, sehr sauerstoffreiche Oxyde, wie das Chromsesquioxyd, widerstehen dem Einfluss des Wasserstoffs.

VI. Einwirkung der Kohle.

Die Reductionskraft der Kohle ist noch grösser als die des Wasserstoffs. Sie bemächtigt sich des Sauerstoffs der Oxyde, um entweder Kohlensäureanhydrid oder Kohlenoxyd zu bilden, und das Radikal dieser Oxyde wird entweder in Freiheit gesetzt oder es entsteht eine niederere Oxydationsstufe.

VII. Einwirkung des Chlors.

Das Chlor hat auf die Oxyde der Metalloide nur eine geringe Einwirkung; es verbindet sich höchstens mit einigen unter ihnen, die

nicht gesättigt sind, indem es sie in Gegenwart von Wasser zu einer sauerstoffreicheren Verbindung oxydirt. Auf die Metalloxyde wirkt das Chlor verschieden ein, je nachdem die Reaction bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser statt hat.

In der Trockne ersetzt das Chlor den Sauerstoff unter Bildung eines Chlorids.

$$2CaO + 2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 2CaCl_2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

Calciumoxyd. Chlor. Calciumchlorid. Sauerstoff.

In Gegenwart von Wasser sind verschiedene Fälle möglich; es bildet sich entweder ein Gemenge von Chlorid und Chlorat,

$$6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O + 5\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kaliumhydrat. (Kaliumhydroxyd.) Chlor. Kaliumchlorat. Kaliumchlorid. Wasser.

bald ein Gemenge von Hypochlorit und Chlorid,

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumhydrat. (Kaliumhydroxyd.) Chlor. Kaliumhypochlorit. Kaliumchlorid. Wasser.

bald endlich fügt sich das Chlor einfach zum Sauerstoff hinzu und bildet eine unbeständige Verbindung, die von allen Säuren, unter Freiwerden von Chlor, zerstört wird.

$$CaO + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = CaOCl_2$$

Calciumoxyd. Chlor. Calcylchlorid.

Die Einwirkung des Broms und Jods ist der des Chlors ganz analog.

VIII. Einwirkung des Schwefels.

Die Oxyde der Metalloide enthalten entweder ein Radikal, das weniger, oder ein solches, das mehr oxydirbar ist als der Schwefel. Im ersteren Falle bemächtigt sich der Schwefel entweder der Gesammtmenge, oder wenigstens eines Theiles des Sauerstoffs des Oxyds, welches letztere dann reducirt wird. Im zweiten Falle hat der Schwefel keine Einwirkung.

Lässt man Schwefel auf die basischen Oxyde einwirken, so leitet die Verwandtschaftskraft des Schwefels zu dem Metall die Zersetzung eines Theils des Oxyds unter Bildung eines Metallsulfids ein, ein

zweiter Theil des Schwefels verbindet sich dann mit dem Sauerstoff, den das Oxyd abgegeben hat. Auf diese Weise erhält man eine gewisse Menge Säureanhydrid, das auf den unzersetzten Theil des basischen Anhydrids einwirkt und ein sauerstoffhaltiges Salz des Schwefels liefert. Verfährt man auf trocknem Wege und unter dem Einflusse der Hitze, so erhält man wirklich die sauerstoffhaltigen Salze des Schwefels, wenn diese beständig sind; sind sie unbeständig, so entweicht der Sauerstoff als Schwefeligsäureanhydrid und das Metall bleibt als Sulfid zurück. Ist endlich das metallische Sulfid selbst bei der Temperatur, wo die Einwirkung Statt hat, unbeständig, so erhält man nur Schwefeligsäureanhydrid und freies Metall. Diese drei Arten der Einwirkung sind in folgenden Gleichungen ausgedrückt.

1) $$4BaO + 2\left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} = 3BaS + BaSO_4$$

Bariumoxyd. Schwefel. Bariumsulfid. Bariumsulfat

2) $$2CuO + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\} = Cu_2S + SO_2$$

Kupferoxyd. Schwefel. Kupfersubsulfid. Schwefeligsäureanhydrid.

3) $$2PtO_2 + \begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\} = 2Pt + 2SO_2$$

Platinbioxyd. Schwefel. Platin. Schwefeligsäureanhydrid.

Auf nassem Wege entsteht ein Sulfid und ein sauerstoffhaltiges Salz des Schwefels, wie in der eben besprochenen ersten Reaction, nur entsteht statt eines Sulfats ein Hyposulfit.

$$3\left(\begin{matrix}Ba''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2\right) + 2\left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}\right) = 2Ba''S + BaS_2O_3 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Bariumhydrat. (Bariumhydroxyd.) Schwefel. Bariumsulfid. Bariumhyposulfit. Wasser.

Selen und Tellur bieten in ihrer Einwirkung auf die Oxyde genau dieselben Eigenthümlichkeiten wie der Schwefel dar.

IX. Einwirkung des Phosphors.

Die Einwirkung des Phosphors ist der des Schwefels analog. Der Phosphor bemächtigt sich des Sauerstoffs der unbeständigen Metalloidoxyde und wirkt nicht auf die beständigeren ein. Er zersetzt die Metalloxyde unter Bildung eines Phosphids und eines sauerstoffhaltigen Salzes. Verfährt man auf trockenem Wege, so ist dieses sauerstoffhaltige Salz stets ein Phosphat; auf nassem Wege erhält man unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff ein Hypophosphit. Man

bemerkt hier nicht mehr die Bildung eines Phosphids, da diese Verbindungen durch Wasser zersetzt werden.

Mit Ausnahme des Stickstoffs, der keine Einwirkung auf die Oxyde hat, scheinen die dem Phosphor verwandten Körper gerade wie der Phosphor zu wirken.

X. Einwirkung der Metalle.

Die Metalloxyde werden durch elektropositivere Metalle zersetzt; es findet alsdann eine einfache Umsetzung statt.

MO	+	M'	=	M'O	+	M
Metalloxyd.		positiveres Metall.		Oxyd des positiveren Metalls.		weniger positives Metall.

Die Oxyde der Metalloide werden in analoger Weise durch die Metalle zersetzt, nur vereinigt sich das gebildete metallische Oxyd mit einem Theile des unzersetzt gebliebenen negativen Oxyds und es entsteht ein sauerstoffhaltiges Salz des Metalls.

XI. Einwirkung des Wassers.

Die Mehrzahl der Oxyde kann direkt oder indirekt in Verbindung mit dem Wasser treten, oder dies durch doppelte Zersetzung thun; ein so entstandener Körper heisst ein Hydrat. Diese Hydrate stellen ein oder mehrere Moleküle Wasser dar, welche letzteren zu einem condensirt sind und in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch ein anderes Radikal ersetzt ist. In den wasserfreien Oxyden dagegen ist die Gesammtheit des Wasserstoffs ersetzt.

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$
Kaliumhydrat. (Kaliumhydroxyd)	wasserfreies Kaliumoxyd.
$\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$Ca''O$
Calciumhydrat.	wasserfreies Calciumoxyd.

Manche Oxyde, deren Protoxyde unter dem Einflusse des Wassers sehr beständige Hydrate geben können, werden durch dieses zersetzt und in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, wie wir dies beim Kalium- und Natriumsuperoxyd sehen.

Endlich können gewisse Oxyde, die nicht gesättigt sind, sich unter Zersetzung des Wassers dessen Sauerstoffs bemächtigen.

Mit Ausnahme der alkalischen Oxyde und der Oxyde der alkalischen Erden sind alle Oxyde in Wasser unlöslich.

XII. Einwirkung von Basen.

Basen wirken nicht auf basische Anhydride; mit Säureanhydriden bilden sie unter Freiwerden von Wasser ein Salz.

$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2SO_3 = K_2SO_4 + 2H_2O$$

Kaliumhydrat. Schwefelsäure-anhydrid. Kalium-sulfat. Wasser.

XIII. Einwirkung von Säuren.

Säuren sind ohne Einwirkung auf Säureanhydride; in Gegenwart von basischen Anhydriden geben sie, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, ein Salz.

$$2\left(\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}O = 2\left(\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Salpetersäure. wasserfreies Kaliumoxyd. Kaliumnitrat. Wasser.

Die verschiedenen Arten von Salzen, die aus der Einwirkung der Säureanhydride auf das Wasser oder auf Basen entstehen, verdienen ein gesondertes Studium.

Nitrate. Man erhält die Nitrate durch Auflösen der Metalloxyde oder Carbonate in Salpetersäure; alle zersetzen sich in der Wärme unter Zurücklassung eines Metalloxyds oder, wenn dies in der Hitze unbeständig ist, eines freien Metalls. Die Alkalinitrate hinterlassen bei mässigem Erhitzen einen Rückstand von Nitriten. Alle neutralen Nitrate sind löslich in Wasser.

Die Nitrate verpuffen in Berührung mit glühenden Kohlen.

Erhitzt man sie mit Schwefelsäure, so entwickeln sie Dämpfe, die den Geruch der Salpetersäure haben; fügt man zu dem Gemenge Kupfer, so entsteht Stickoxyd, das sich in Berührung mit der Luft in die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure verwandelt.

Mischt man eine Nitratlösung mit einer Lösung von Eisenprotosulfat, dem man Schwefelsäure zugesetzt hat, so erhält man eine Färbung, die, je näher der Concentration des Nitrats, vom Rosenfarbenen bis ins Braune spielt.

Wässerige Lösungen von Bleisubacetat geben mit löslichen Nitraten einen weissen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag, der aus Bleisubnitrat von der Formel $\left.\begin{matrix}Pb''\\(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ besteht.

Nitrite. Man erhält die Nitrite durch mässiges Erhitzen der Nitrate; es ist nicht bekannt, ob sie mit Bleisubacetat, ähnlich wie die Nitrate, einen Niederschlag von basischem Bleinitrit geben.

Aehnlich den Nitraten verpuffen sie auf glühenden Kohlen.

Mit Schwefelsäure entwickeln sie schon allein rothe Dämpfe, ohne dass man Kupfer zu dem Gemenge zuzusetzen nöthig hat.

Mit Ammoniumchloridlösung erhitzt, geben sie Stickstoff ab, der von der Zersetzung des anfänglich gebildeten Ammoniumnitrits herrührt.

Bleisalze fällen die Phosphate als weisses Bleiphosphat.

Alle neutralen Nitrite sind in Wasser löslich.

Phosphate. Mit Ausnahme der Alkaliphosphate sind alle neutralen Phosphate unlöslich; dagegen lösen sich die sauren Phosphate mit Leichtigkeit.

Die Lösung eines Phosphats giebt mit Bariumnitrat einen weissen Niederschlag, der sich in Wasser, das mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert ist, löst.

Silbernitrat fällt einen hellgelben, in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Kupfersalze rufen einen schmutzig-blauen Niederschlag hervor.

Phosphate geben mit den Doppelsalzen des Ammoniums und Magnesiums einen körnigen Niederschlag.

Erhitzt man ein Phosphat mit einer Lösung von Ammoniummolybdat bei Gegenwart von Salpetersäure, so entsteht ein gelber Niederschlag von Phosphormolybdänsäure. Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Phosphite. Man erhält die löslichen Phosphite durch Sättigen der phosphorigen Säure mit Basen; die anderen Phosphite stellt man durch doppelte Zersetzung dar.

Nur die Alkaliphosphite sind in Wasser löslich. Die Lösung der Phosphite reducirt gewisse Metalloxyde, besonders bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Das rothe Quecksilberprotoxyd z. B. wird durch dieselben in Metall zurückverwandelt. Beim Glühen verwandeln sich die Phosphite unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff in die entsprechenden Phosphate.

Dieselbe Wirkung haben Salpetersäure und Chlor. Erhitzt man Phosphite mit einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salzsäure, so entsteht eine blaue, von der Reduction der Molybdänsäure herrührende Färbung.

Hypophosphite. Diese werden durch Erhitzen von Phosphor mit einer starken Base in Gegenwart von Wasser erhalten und werden alle mit Hinterlassung von Phosphat durch die Hitze zersetzt. Salpetersäure und Chlor zersetzen sie gleichfalls.

Die Hypophosphite reduciren die Palladiumsalze; es setzt sich alsdann metallisches Palladium ab.

Dieselbe Reaction hat bei Silbersalzen statt. Die Flüssigkeit, aus der sich das Metall abgeschieden hat, enthält alsdann ein Phosphat in Lösung.

Arseniate. Die Alkaliarseniate sind die einzigen in Wasser löslichen Arseniate. Bariumsalze geben mit löslichen Arseniaten einen weissen, in angesäuertem Wasser und Ammoniumchloridlösung löslichen Niederschlag von Bariumarseniat.

Schwefelwasserstoff wandelt die Arseniate in Sulfoarseniate um; sättigt man die Flüssigkeit nach der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mit Salzsäure, so erhält man einen gelben, in Schwefelalkalien und Ammoniak löslichen Niederschlag von Arsensulfid. Mit freier Arsensäure giebt Schwefelwasserstoff diesen Niederschlag direkt, derselbe bildet sich aber nur langsam.

Silbernitrat giebt mit löslichen Arseniaten einen ziegelrothen Niederschlag von Silberarseniat.

Kupfersalze fällen aus Arseniatlösungen einen schmutzig-blauen Niederschlag.

In dem Apparat von Marsh rufen die Arseniate die Bildung von Arsenwasserstoff hervor, durch dessen Verbrennung man Flecken von metallischem Arsen erhalten kann.

Arsenite. Von diesen sind nur die Arsenite der Alkalien in Wasser löslich. Ihre Lösung, mit etwas Salzsäure versetzt, wird durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in Säuren unlösliches, in Schwefelalkalien und Ammoniak lösliches Arsentrisulfid gefällt.

Bariumsalze erzeugen in Lösungen von Arseniten einen weissen, in Salzsäure und Ammoniumchlorid löslichen Niederschlag.

Kupfersalze geben mit den Arseniten einen schön grünen Niederschlag von Kupferarsenit.

Silbernitrat fällt hellgelbes Silberarsenit.

Im Apparat von Marsh verhalten sich die Arsenite gerade wie die Arseniate.

Sulfate. Die löslichen Sulfate erhält man durch Sättigung der Schwefelsäure mit Basen, die unlöslichen Sulfate durch doppelte Zersetzung.

Alle neutralen Sulfate sind löslich, mit Ausnahme des Barium-, Strontium- und Bleisulfats, die ganz unlöslich sind, und des Calciumsulfats, das zu seiner Auflösung ungefähr 500 Theile Wasser bedarf.

In Wasser gelöste Sulfate geben mit Calcium-, Barium-, Strontium- und Bleisalzen einen weissen Niederschlag. Waren die Lösungen sehr verdünnt, so erscheint der Niederschlag durch Kalksalze nicht.

Mit Kohle erhitzt gehen die Sulfate in Sulfide über und verbreiten aus diesem Grunde bei darauf folgender Behandlung mit Säuren den Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Einige Sulfate, z. B. das Quecksilbersulfat, zersetzen sich beim Kochen und hinterlassen ein in Wasser unlösliches (basisches) Subsulfat.

Sulfite. Die löslichen Sulfite stellt man dar, indem man einen Strom von Schwefeligsäureanhydrid in Wasser leitet, welches die Base in Lösung oder suspendirt enthält. Die anderen Sulfite erhält man durch doppelte Zersetzung.

Die löslichen Sulfite sowohl als die Lösung von Schwefeligsäureanhydrid geben mit Bariumsalzen einen weissen, in Säure löslichen Niederschlag. Diese Lösung setzt, wenn man sie mit Chlor behandelt, Bariumsulfat ab.

Erhitzt man ein Sulfit mit einer verhältnissmässig fixen, nicht oxydirenden Säure, so entwickelt sich Schwefeligsäureanhydrid, das man leicht an seinem Geruch und an der Eigenschaft erkennen kann, mit Stärkekleister bestrichenes und mit einer Lösung von Jodsäure angefeuchtetes Papier zu bläuen.

Silbernitrat giebt mit löslichen Sulfiten einen reichlichen, weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Hyposulfate (Dithionate). Die verschiedenen Hyposulfate werden durch Fällen des Bariumhyposulfats mit löslichen Sulfaten dargestellt. Sie werden in der Kälte weder durch Chlor noch durch Mangansuperoxyd oxydirt; doch führt sie letzteres beim Kochen in Sulfat über.

Glüht man ein Hyposulfat, so entwickelt sich Schwefeligsäureanhydrid, indem ein Sulfat zurückbleibt.

Hyposulfite. Diese erhält man durch Kochen der Sulfite mit gerade so viel Schwefel, als sie schon enthalten.

Die Lösung eines Silbersalzes bringt in ihren Lösungen einen weissen Niederschlag hervor, der besonders beim Erwärmen sehr schnell schwarz wird, indem er in Sulfid übergeht.

Beim Behandeln mit einer starken Säure zersetzen sich die Hyposulfite in Schwefeligsäureanhydrid unter Abscheidung von Schwefel; sie lösen Silberchlorid, Bromid, Jodid und Cyanid mit Leichtigkeit auf.

Chlorate. Die Chlorate sind alle in Wasser löslich; sie verpuffen heftig, wenn man sie auf glühende Kohlen wirft. Mit brennbaren Körpern, wie z. B. Schwefel oder Kohle, vermischt, geht die Verbrennung unter Explosion vor sich.

Erhitzt man Alkalichlorate, so gehen sie unter Verlust ihres Sauerstoffs in die entsprechenden Chloride über; die anderen Chlorate verlieren zu gleicher Zeit Chlor und Sauerstoff, indem ein Oxychlorid zurückbleibt.

Mit Schwefelsäure behandelt entwickeln die Chlorate ein gelbes, höchst explosibles Gas, das man unpassend als Unterchlorsäure bezeichnet.

Perchlorate. Sie werden durch Auflösen der Basen in Ueberchlorsäure dargestellt.

Da das Kaliumperchlorat in der Kälte sehr wenig löslich ist, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, wenn man ein Kaliumsalz mit Ueberchlorsäure versetzt.

Schwefeligsäureanhydrid und Schwefelsäure wirken auf die Perchlorate und die Ueberchlorsäure nicht ein.

Stark geglüht, gehen die Perchlorate unter Verlust ihres Sauerstoffs in Chlorid über.

Hypochlorite. Das Unterchlorigsäureanhydrid und seine Verbindungen haben die Eigenschaft, organische Substanzen zu entfärben; doch verlieren sie diese, wenn man sie mit einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salpetersäure versetzt.

Kohlensäureanhydrid in grossem Ueberschuss entwickelt aus Hypochloriten das Unterchlorigsäureanhydrid, obwohl eine Lösung von Unterchlorigsäureanhydrid die Carbonate unter Aufbrausen zersetzt.

Chlorite. Das Chlorigsäureanhydrid ist ein gelbes Gas, welches Wasser bei seiner Lösung stark färbt. Das Anhydrid sowohl wie seine Verbindungen entfärben organische Substanzen und kann man ihnen diese Eigenschaft durch Zusatz einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salpetersäure nicht benehmen. Sie entwickeln Chlorigsäureanhydrid, wenn man einen starken Strom von Kohlensäureanhydrid durch ihre Lösungen leitet.

Borate. Die löslichen Borate werden durch Einwirkung von Borsäure auf Basen dargestellt; die unlöslichen erhält man durch doppelte Zersetzung. Lösungen von Bariumsalzen geben mit Boraten einen weissen, in verdünnter Salzsäure und in Ammoniumchloridlösung löslichen Niederschlag von Bariumborat.

Alkaliborate geben eine wässrige Lösung, die in der Kälte, wenn sie gesättigt war, durch Säuren gefällt wird. Dieser, aus Borsäure bestehende Niederschlag löst sich beim Kochen der Flüssigkeit. Mischt man ein Borat mit Schwefelsäure und Alkohol, und zündet letzteren an, so brennt er mit schön grüner Flamme.

Carbonate. Mit Ausnahme der Alkalicarbonate sind die Carbonate unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung dargestellt. Unter Einwirkung der Hitze zersetzen sich die Carbonate leicht; es entweicht Kohlensäureanhydrid, indem ein Oxyd zurückbleibt, welches sich, wenn es unbeständig ist, in das freie Metall verwandelt. Die Alkalicarbonate, sowie die Carbonate des Bariums und Strontiums, machen hiervon eine alleinige Ausnahme. Lösliche Carbonate geben mit Bariumsalzen einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag.

In Gegenwart von Säuren entwickeln die Carbonate Kohlensäureanhydrid, der Kalkwasser trübt.

Silicate. Von diesen sind nur die mit einem grossen Ueberschuss von Base versehenen Alkalisilicate in Wasser löslich.

Bariumsalze bringen in einer solchen Lösung einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag von Bariumsilicat hervor. Fügt man zu dieser Lösung Kaliumsulfat, um das Barium abzuscheiden, und filtrirt darauf die so erhaltene Flüssigkeit, so giebt das Filtrat mit Ammoniak einen weissen, gelatinösen Niederschlag von Kieselsäure.

Giesst man Chlorwasserstoffsäure zu einer Silicatlösung, so erhält man einen gelatinösen, aus Kieselsäure bestehenden Niederschlag, der im Säureüberschuss löslich ist, den man aber leicht dadurch abscheiden kann, dass man zur Trockne verdampft und mit Wasser auszieht. Man erhält einen identischen, jedoch im Ueberschuss nicht löslichen Niederschlag, wenn man die Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniumchlorid ersetzt.

Chromate. Die Chromate (neutralen Chromate) sind gelb; die Bichromate (sauren Chromate) sind orangegelb oder roth; beide Salzarten besitzen eine starke Färbekraft.

Die löslichen Chromate geben mit Metalllösungen Niederschläge, von denen die meisten durch schöne Färbung ausgezeichnet sind.

Unter diesen ist der schön gelbe Niederschlag zu erwähnen, der durch Zusatz eines löslichen Bleisalzes zu einem löslichen Chromat entsteht.

Erhitzt man die Chromate mit Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von Alkohol oder einem anderen Reductionsmittel, so werden sie grün, indem wasserhaltiges Chromperchlorid entsteht.

Mit geschmolzenem Natriumchlorid und Schwefelsäure erhitzt gehen die Chromate in eine Verbindung über, die bei der Destillation als rothe Flüssigkeit übergeht; diese Flüssigkeit wird durch ammoniakhaltiges Wasser zersetzt, indem sie dasselbe gelb färbt. Die gelbe Flüssigkeit fällt dann Bleiacetat.

Allgemeine Bemerkungen über die Sulfide.

Die Sulfide bieten in ihren Eigenschaften, ebenso wie in ihrem allgemeinen Auftreten, die grössten Analogien mit den Oxyden.

Darstellung. 1) Aehnlich wie die Oxyde können manche Sulfide durch direkte Vereinigung des Schwefels mit einem anderen Körper erhalten werden; so verbindet sich z. B. der Kohlenstoff, das Arsen, das Kupfer, das Eisen sehr leicht direkt mit dem Schwefel. Hiervon macht das Zink eine Ausnahme, das sich leicht mit dem Sauerstoff vereinigt, während es zu dem Schwefel nur eine sehr geringe Verwandtschaft hat.

2) Gewisse Sulfide, solche, die mehrere Schwefelatome enthalten, werden durch direkte Verbindung dieses Metalloids mit geringer geschwefelten Sulfiden dargestellt. Ein derartiges Beispiel ist das Arsentrisulfid As_2S_3, welches man durch Erhitzen des Bisulfids As_2S_2 mit Schwefel erhält.

3) Die Sulfide bilden sich auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf lösliche Hydrate, wo sich alsdann der Schwefel des Schwefelwasserstoffs gegen den Sauerstoff des Hydrats austauscht, indem Anfangs Schwefelwasserstoff entsteht, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Radikal ersetzt ist; eine solche Verbindung nennt man ein Sulfhydrat. Dieses bildet in Berührung mit einer neuen Quantität des ursprünglichen Hydrats Wasser und ein Sulfid.

1) $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$

Kaliumhydrat. Schwefelwasserstoff. Wasser. Kaliumsulfhydrat.

2) $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$

Kaliumsulfhydrat. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliummonosulfid.

4) Man erhält die Sulfide ferner durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Chlorid.

$$SnCl_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + SnS_2$$

Zinnperchlorid. Schwefelwasserstoff. Chlorwasserstoffsäure. Zinnbisulfid.

5) Auch durch Erhitzen eines Sulfats mit Kohle kann man ein Sulfid darstellen, indem sich die Kohle des Sauerstoffs des Sulfats bemächtigt und ein Sulfid zurückbleibt.

$$Ba''SO_4 + 2C = 2CO_2 + BaS$$

Bariumsulfat. Kohlenstoff. Kohlensäureanhydrid. Bariumsulfid.

Eintheilung. Während manche der Sulfide die Rolle von Säureanhydrosulfiden spielen, treten andere als basische Anhydrosulfide oder als gemischte Anhydrosulfide auf, welche aus Sulfhydraten eines und desselben einfachen Körpers zu bestehen scheinen, in dem das eine als Sulfobase, das andere als Sulfosäure auftritt. Dieses sind die salzartigen Sulfide. Ferner kennt man noch die indifferenten Sulfide, die sich bald wie Säureanhydrosulfide, bald wie basische Anhydrosulfide verhalten.

Dann giebt es noch solche Sulfide, die mehr als ein Atom Schwefel auf zwei elektropositive Atome von unpaarer Atomigkeit oder ein elektropositives Atom von paarer Atomigkeit enthalten. Solche (Polysulfide genannte) Verbindungen verlieren leicht einen Theil ihres Schwefelgehalts; man kann sie als eigentliche Sulfide bezeichnen, die den eigentlichen Oxyden entsprechen. Es giebt also fünf den fünf Oxydklassen entsprechende Klassen von Sulfiden.

1) Die basischen Sulfide, den basischen Oxyden entsprechend.

2) Die sauren Sulfide, den sauren Oxyden entsprechend.

3) Die indifferenten Sulfide, den indifferenten Oxyden entsprechend.

4) Die salzartigen Sulfide, den salzartigen Oxyden entsprechend.

5) Die eigentlichen Sulfide, den eigentlichen Oxyden entsprechend.

Alle soeben betrachteten Sulfide können als zum einfachen oder condensirten Typus Schwefelwasserstoff gehörig angesehen werden, in welchem der Wasserstoff entweder durch ein Element oder durch ein geschwefeltes Radikal vertreten ist. So schreiben wir z. B. das Kaliumsulfid $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$, das Bariumsulfid BaS, das Bariumbisulfid BaS″S etc.

Ferner giebt es auch Verbindungen, die Schwefelwasserstoff darstellen, in welchem nur die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Element oder ein geschwefeltes Radikal vertreten ist. Solche Körper nennt man Sulfhydrate; sie entsprechen den Hydraten und sind bald Säuren, bald Basen.

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$$

Kaliumhydrat. — Kaliumsulfhydrat.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}(CS)''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$$

Kohlensäure (Carbonylhydrat) (unbekannt). — Sulfocarbonsäure (Sulfocarbonylsulfhydrat).

Die Metallsulfide lassen sich leicht an ihren Reactionen erkennen, und ist es selbst nicht schwer, ein Monosulfid von einem Polysulfid und einem Sulfhydrat zu unterscheiden. Alle metallischen Monosulfide, seien sie löslich oder nicht, entwickeln mit Säuren, ohne Schwefelabscheidung, Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Kalium-monosulfid. — Schwefel-säure. — Kaliumsulfat. — Schwefel-wasserstoff.

Sind sie löslich, so geben sie mit neutralem Manganchlorid einen fleischfarbenen Niederschlag von Mangansulfid, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Mn''\\Cl_2\end{matrix}\right\} = Mn''S + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Kalium-monosulfid. — Mangan-chlorid. — Mangan-sulfid. — Kalium-chlorid.

Die Sulfhydrate verhalten sich gegen Säuren wie die Monosulfide,

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Kalium-sulfhydrat. — Chlorwasser-stoffsäure. — Kalium-chlorid. — Schwefel-wasserstoff.

aber sie entwickeln in Gegenwart von Manganchlorid, neben einem Niederschlag von Mangansulfid, Schwefelwasserstoff.

$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + \left.\begin{matrix}Mn''\\Cl_2\end{matrix}\right\} = Mn''S + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Kaliumsulfhydrat. Manganchlorid. Mangansulfid. Kaliumchlorid. Schwefelwasserstoff.

Die Polysulfide fällen die Mangansalze ohne Schwefelwasserstoffentwickelung; sie entwickeln aber in Gegenwart von Säuren, unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoffsäure.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Kaliumtrisulfid. Chlorwasserstoffsäure. Kaliumchlorid. Schwefelwasserstoff. Schwefel.

Hitze und Elektricität haben auf die Sulfide dieselbe Einwirkung, wie auf die Oxyde.

Einwirkung von Agentien.

1) Einwirkung des Schwefels. Aehnlich wie sich der Sauerstoff zu den Oxyden, verhält sich der Schwefel zu den Sulfiden, d. h. er ist bald ohne jede Einwirkung, bald führt er die Verbindung in einen höheren Schwefelungsgrad über.

2) Einwirkung des Wasserstoffs. Da die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Schwefel sehr viel geringer ist als zum Sauerstoff, so werden, wie verständlich ist, die Sulfide schwerer als die Oxyde reducirt; es giebt aber dennoch Sulfide, die dem Wasserstoff ihren Schwefel abtreten und dabei reducirt werden; ein Beispiel hierfür ist das Silbersulfid.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$$

Silbersulfid. Wasserstoff. Schwefelwasserstoff. Silber.

3) Einwirkung des Kohlenstoffs. Kohlenstoff wirkt auf die Sulfide ähnlich wie auf die Oxyde, d. h. er reducirt sie unter Bildung von Schwefelkohlenstoff.

$$2FeS + C = CS_2 + 2Fe$$

Eisensulfid. Kohlenstoff. Schwefelkohlenstoff. Eisen.

Diese Reaction findet jedoch weniger häufig als bei den Oxyden statt.

4) Einwirkung des Chlors. Auf trocknem Wege wirkt das Chlor auf die Sulfide wie auf die Oxyde. Gerade wie es die letzteren Verbindungen unter Freiwerden von Sauerstoff in Chlorid verwandelt, wird hier der Schwefel ausgetrieben und es entsteht ein Chlorid; der

einzige Unterschied ist der, dass der Sauerstoff, der in der Hitze keine Verwandtschaft zum Chlor hat, frei bleibt, wenn man ihn durch dieses Metalloid ersetzt, während der Schwefel, der sich mit dem Chlor unter gleichen Umständen verbinden kann, als Chlorschwefel abgeschieden wird.

Auf nassem Wege ersetzt das Chlor den Schwefel gleichfalls, welcher letztere sich aber dann nicht mit dem Chlor verbindet, sondern unverbunden bleibt. Diese Art des Auftretens findet leicht ihre Erklärung in dem Umstande, dass die Chlorschwefelverbindungen durch Wasser zersetzt werden und folglich nicht unter Umständen entstehen können, die sie zerstören würden, wenn sie schon gebildet wären.

Einwirkung auf trocknem Wege.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + SCl_2$$

Kaliumsulfid. Chlor. Kaliumchlorid. Chlorschwefel.

Einwirkung auf nassem Wege.

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Kaliumsulfid. Chlor. Kaliumchlorid. Schwefel.

Von den verschiedenen Weisen, in welchen das Chlor auf die Oxyde wirkt, finden wir hier nur eine einzige wieder, nämlich Einwirkung durch Substitution. Was die Verbindung des Schwefels mit dem Chlor in der Hitze betrifft, so ist dieses eine sekundäre Erscheinung, die in der gegenseitigen Verwandtschaft dieser zwei Körper ihren Grund hat und desshalb durchaus nicht die Analogie vermindert, die zwischen dieser Reaction und der bei den Oxyden eintretenden besteht.

Die Einwirkung des Broms und Jods auf die Sulfide ist der des Chlors analog.

5) Einwirkung des Sauerstoffs. Auf trocknem Wege ruft der Sauerstoff verschiedene Erscheinungen hervor, die von der Temperatur, bei welcher er einwirkt, und von den Eigenschaften der Sulfide, auf welche der Sauerstoff einwirkt, abhängig ist.

Kann das Sulfid durch Aufnahme von Sauerstoff ein in der Hitze unzersetzbares Sulfat bilden, oder erhitzt man bis zu einer Temperatur, die die Zersetzung noch nicht befördert, so entsteht das Sulfat.

$$PbS + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = Pb''SO_4$$

Bleisulfid. Sauerstoff. Bleisulfat.

Ist die Temperatur sehr hoch und das Sulfat des Metalls, dessen Sulfid man unter Händen hat, zu wenig beständig, um sich unter den Bedingungen des Versuchs bilden zu können, so entsteht unter Freiwerden von Schwefeligsäureanhydrid ein Oxyd.

$$2Cu''S + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = 2Cu''O + 2SO_2$$

Kupfersulfid. Sauerstoff. Kupferoxyd. Schwefeligsäureanhydrid.

Ist endlich das Oxyd selbst bei der Temperatur, bei welcher man arbeitet, nicht beständig, so geht der Schwefel als Schwefeligsäureanhydrid fort, und das Element, mit welchem er Anfangs verbunden war, wird frei.

$$Pt^{iv}S_2 + 2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = 2SO_2 + Pt$$

Platinsulfid. Sauerstoff. Schwefeligsäureanhydrid. Platin.

Auf feuchtem Wege hat der Sauerstoff eine doppelte Wirkung; er ersetzt einen Theil des Schwefels, indem ein Oxyd entsteht und der freigewordene Schwefel sich mit dem nicht zersetzten Sulfid zu einem Polysulfid vereinigt, diese Einwirkung aber bald aufhebt, indem der Sauerstoff weiter auf das Sulfid wirkt und dasselbe in ein Gemenge von Hyposulfit und Hydrat umwandelt.

$$4\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S\Big) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O\Big) + 2\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2\Big)$$

Kaliummonosulfid. Sauerstoff. Kaliumoxyd. Kaliumbisulfid.

$$4Ba''S + 4\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2BaS_2O_3 + 2\left(\begin{matrix}Ba''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)$$

Bariumsulfid. Sauerstoff. Wasser. Bariumhyposulfit. Bariumhydrat.

Alle diese Reactionen zeigen den grössten Parallelismus mit denen, die bei der Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde statt haben.

6) Einwirkung der Metalle. Lässt man ein Metall auf ein Metallsulfid einwirken, und das freie Metall hat zum Schwefel eine grössere Verwandtschaft als das mit diesem Körper verbundene, so bemächtigt sich ersteres des Schwefels und setzt das andere Metal in Freiheit.

$$Pb''S + Fe = FeS + Pb$$

Bleisulfid. Eisen. Eisensulfid. Blei.

7) Einwirkung des Wassers. Gewisse Sulfide, wie z. B. das Magnesiumsulfid, zersetzen das Wasser; es entsteht unter Schwefelwasserstoffentwickelung das entsprechende Oxyd.

$$\underset{\text{Magnesium-sulfid.}}{MgS} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Magnesium-oxyd.}}{MgO} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Andere Sulfide können sich zwar mit dem Wasser verbinden, doch wird letzteres in der Hitze zersetzt und es bildet sich, wie im vorhergehenden Falle, ein Oxyd und Schwefelwasserstoff.

Die meisten Sulfide sind jedoch ohne Einwirkung auf das Wasser.

8) Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. Dieser bringt mit Schwefelalkalien durch doppelte Zersetzung ein als Sulfobase charakterisirtes Sulfhydrat hervor; diese Reaction ist der analog, die statt hat, wenn man Wasser und ein wasserfreies Alkalioxyd zusammenbringt.

$$\underset{\text{Kalium-sulfid.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Kalium-sulfhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right)}$$

9) Einwirkung der Säureanhydrosulfide. Sie verbinden sich mit den basischen Anhydrosulfiden durch doppelte Zersetzung unter Bildung von Sulfosalzen.

10) Einwirkung der basischen Anhydrosulfide. Sie verbinden sich mit den Säureanhydrosulfiden durch doppelte Zersetzung unter Bildung von Sulfosalzen.

Man sieht, dass die Einwirkung von Reagentien auf die Sulfide die grösste Analogie mit deren Einwirkung auf die Oxyde hat. Um diese Analogie besser hervorzuheben, stellen wir in folgender Tabelle diese verschiedenen Reactionen zusammen:

Vergleichung der Sulfide und Oxyde.

Sulfide.	**Oxyde.**
Einwirkung der Hitze.	
Hitze reducirt sie entweder oder greift sie nicht an.	
Einwirkung des Schwefels. Er verwandelt sie in das Persulfid oder greift sie nicht an.	Einwirkung des Sauerstoffs. Er verwandelt sie in das Superoxyd oder greift sie nicht an.
Einwirkung des Wasserstoffs.	
Er reducirt sie: $M_2S + H_2 = H_2S + M$	Er reducirt sie: $M_2O + H_2 = H_2O + M_2$
oder wirkt nicht ein.	

Einwirkung des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff wirkt entweder nicht ein, oder er reducirt. Die Reductionswirkung hat die allgemeine Formel:

$C + 2M_2S = 2M_2 + CS_2$. | $C + 2M_2O = 2M_2 + CO_2$.

Einwirkung des Chlors.

Es bemächtigt sich des elektropositiven Elements unter Freiwerden von Schwefel, der sich mit dem Ueberschuss von Chlor verbindet.

Es bemächtigt sich des elektropositiven Elements und macht Sauerstoff frei.

Einwirkung des Sauerstoffs. Auf trocknem Wege und je nach dem Grad der Beständigkeit der Verbindungen, die entstehen können, bildet sich:

entweder

Schwefeligsäureanhydrid und das Oxyd

oder

Schwefeligsäureanhydrid und das Metall

oder

das Sulfat.

Auf nassem Wege entsteht ein Gemenge von Oxyd und Hyposulfit.

Einwirkung des Schwefels. Auf trocknem Wege und je nach dem Grad der Beständigkeit der Verbindungen, die entstehen können, bildet sich:

entweder

Schwefeligsäureanhydrid und ein Sulfid

oder

Schwefeligsäureanhydrid und das Metall

oder

das Sulfat.

Auf nassem Wege entsteht ein Sulfid und ein Hyposulfit.

Einwirkung der Metalle.

Die elektropositiveren Metalle treten an die Stelle der weniger elektropositiven.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. Diese Verbindung erzeugt bald saure, bald basische, bald indiffer. Sulfhydrate, bald wirkt sie gar nicht ein.

Einwirkung des Wassers. Es entstehen Säuren, basische oder indifferente Hydrate, oder das Wasser wirkt nicht ein.

Einwirkung der basischen Anhydrosulfide. Sie bilden mit Säureanhydrosulfiden Sulfosalze.

Einwirkung der basischen Anhydride. Sie bilden mit Säureanhydriden Salze.

Einwirkung der Säureanhydrosulfide. Sie bilden mit basischen Anhydrosulfiden Sulfosalze.

Einwirkung der Säureanhydride. Sie bilden mit basischen Anhydriden Salze.

Einwirkung der Säuren.

Sie wirken auf die basischen Metallsulfide und bilden unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein Salz.

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S$$

Sie wirken auf die basischen Anhydride und es entsteht Wasser und ein Salz:

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Allgemeine Bemerkungen über die Chloride.

Darstellung. Man erhält die Chloride:

1) Durch Verbrennen des Elements, dessen Chlorid man erhalten will, in Chlor. Auf diese Weise werden die Chloride des Phosphors, Antimons, Arsens, Schwefels, Zinns, Kupfers, Eisens etc. dargestellt.

2) Durch Ueberleiten eines Chlorstroms über die wasserfreien Oxyde, wodurch der Sauerstoff ausgetrieben wird. Dieser Methode bedient man sich bei der Darstellung der Nickel- und Kobaltchloride.

$$\underset{\text{Kobaltoxyd.}}{2CoO} + \underset{\text{Chlor.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kobaltchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Co'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}}$$

3) Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die Metalle.

$$\underset{\text{Einatomiges Metall.}}{\left.\begin{matrix} M \\ M \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Metallchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} M \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}}$$

4) Durch Einwirkung von Königswasser auf die Elemente, die man chloriren will.

5) Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die Oxyde; es entsteht dann nebenbei Wasser.

$$\underset{\text{Metalloxyd.}}{M_2O} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Metallchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} M \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

6) Durch Erhitzen eines Elements mit dem Chlorid eines anderen Elements, das zum Chlor geringere Verwandtschaft hat; so erhält man z. B. durch Erhitzen von Antimon mit Quecksilberbichlorid metallisches Quecksilber und Antimonchlorid.

$$\underset{\text{Quecksilber-bichlorid.}}{3HgCl_2} + \underset{\text{Antimon.}}{\left.\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Antimon-chlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Sb\\Cl_3\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Queck-silber.}}{3Hg}$$

Eintheilung. Ausgehend von dem Umstande, dass sich gewisse Chloride unter einander zu Doppelchloriden verbinden, haben einige Chemiker, die die atomistische Theorie nicht anerkennen, diese Reaction mit der Verbindung der sauerstoffhaltigen basischen Anhydride mit den Säureanhydriden verglichen. Ihre Eintheilung der Chloride entspricht desshalb der bei den Oxyden eingehaltenen Classification, und es gäbe demnach saure, basische, indifferente und salzartige Chloride.

Die neueren Ideen lassen diese Anschauungsweise nicht bestehen. Das einatomige Chlor kann nicht Reactionen zeigen, die den vom zweiatomigen Sauerstoff eingegangenen analog sind. Die Doppelchloride sind keine wahren atomistischen Verbindungen, man kann sie nur dadurch erklären, dass man sie als molekulare Verbindungen ansieht, die den Verbindungen analog sind, die Krystallwasser enthalten. Betrachtet man sie als atomistische Verbindungen, so würde ihr Bestehen nicht mehr unter die allgemeinen Gesetze der Atomigkeit der Elemente fallen, oder wenigstens würde man gezwungen sein, die Atomigkeit einer grossen Zahl von Verbindungen als bedeutend höher anzunehmen, wie es bis jetzt geschehen ist.

Die bis jetzt in den Lehrbüchern befolgte Eintheilung der Chloride ist desshalb nicht mehr haltbar.

Wir setzen an ihre Stelle jene von Gerhard vorgeschlagene, nach welcher man die Chloride in zwei Klassen theilt: in die negativen Chloride und in die positiven Chloride.

Die negativen Chloride sind diejenigen, die durch Verlust ihres Chlors und Aufnahme des Restes HO für jedes Atom dieses Metalloids Säuren bilden.

Die positiven Chloride sind die, welche durch eine analoge Substitution Basen hervorbringen.

So kann z. B. Siliciumchlorid seine vier Chloratome abgeben und dafür vier Moleküle HO aufnehmen; es geht alsdann in Kieselsäure

$$Si^{IV}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$$ über.

Es ist ein negatives Chlorid.

Das Eisenperchlorid hingegen bildet eine Base, wenn man seine sechs Atome Chlor durch sechsmal HO vertritt; es ist ein positives Chlorid.

Unterscheidungsmerkmale der Chloride. Ausser dem Silberchlorid und dem Minimumquecksilberchlorid, die in Wasser gar nicht löslich sind, ferner ausser dem Bleichlorid, welches sich in der Kälte kaum löst, und dem Kupfersubchlorid, welches sich nur wenig löst, sind alle Chloride in Wasser löslich.

Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chloride werden durch Silbernitrat als weisser, käsiger, sich leicht vereinigender Niederschlag gefällt, der sich am Licht schwärzt, in Ammoniak, Kaliumcyanid und Natriumhyposulfit leicht löslich, dagegen in Säuren unlöslich ist.

Mercuronitrat ruft in der Lösung der Chloride einen weissen, aus Quecksilbersubchlorid bestehenden Niederschlag hervor, der durch Ammoniak nicht gelöst, aber in schwarzes Quecksilbersuboxyd übergeführt wird.

Erhitzt man die Chloride mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so erhält man eine rothe, aus Chromylchlorid CrO_2Cl_2 bestehende Flüssigkeit, die mit Ammoniak gesättigt, durch die Bildung von Ammoniumchromat gelb wird.

Allgemeine Bemerkungen über die Bromide, Jodide und Fluoride.

Alle Betrachtungen, die wir im Vorhergehenden bei der Erwähnung der Darstellung, der Eigenschaften und der Eintheilungsweise der Chloride angestellt haben, lassen sich gleichweise auch auf die drei obigen Salzarten anwenden und wir geben desshalb hier nur noch ihre Unterscheidungsmerkmale an.

Bromide. Alle Bromide sind in Wasser löslich, mit Ausnahme des unlöslichen Silberbromids, des Mercurobromids und des kaum löslichen Bleibromids und Kupfersubbromids.

Bromwasserstoffsäure und lösliche Bromide geben mit Silbernitrat einen gelblich-weissen käsigen Niederschlag von Silberbromid, der sich schnell am Lichte schwärzt. Dieser Niederscnlag löst sich in Kaliumcyanid, Natriumhyposulfit und Ammoniak; in letzterem Reagens ist der Niederschlag weniger als das Chlorid löslich.

Giesst man Chlorwasser in die Lösung eines Bromids, so wird das Brom frei; schüttelt man die Flüssigkeit darauf mit Aether, so löst dieser das Brom auf, welches dann in ätherischer Lösung auf der Oberfläche der Flüssigkeit erscheint.

Erhitzt man ein Bromid mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein, so entwickelt sich Brom, das man leicht an seiner Farbe und seinem Geruch erkennen kann.

2) **Jodide.** Die Zahl der unlöslichen Jodide ist grösser als die der unlöslichen Chloride und Bromide.

Lösliche Jodide und Jodwasserstoffsäure geben mit Silbernitrat einen gelblich-weissen Niederschlag von Silberjodid, der in Ammoniak sehr wenig löslich ist, sich aber leicht in Kaliumcyanid und Natriumhyposulfit löst.

Die Jodide geben in Gegenwart von Kupfersulfat einen in Ammoniak, Kaliumcyanid und Natriumhyposulfit löslichen Niederschlag von Kupfersubjodid; wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist, muss hierbei gleichzeitig eine bestimmte Menge Jod frei werden.

$$2\left(\begin{matrix}SO_2{}'' \\ Cu''\end{matrix}\right\}O_2\Big) + 4\left(\begin{matrix}K \\ J\end{matrix}\right\}\Big)$$

Kupfersulfat. Kaliumjodid.

$$= 2\left(\begin{matrix}SO_2{}'' \\ K_2\end{matrix}\right\}O_2\Big) + \left.\begin{matrix}Cu_2{}'' \\ J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}J \\ J\end{matrix}\right\}$$

Kaliumsulfat. Kupfersubjodid. Jod.

Palladiumnitrat fällt in Jodidlösungen einen schwarzen Niederschlag.

Giesst man Stärkekleister in die Lösung eines Jodids und fügt darauf einige Tropfen Chlorwasser hinzu, um das Jod in Freiheit zu setzen, so nimmt die Stärke eine schön blaue, charakteristische Färbung an. Hat man zu viel Chlor hinzugefügt, so verschwindet diese blaue Farbe, indem das Jod in Jodsäure verwaudelt wird; um sie wieder hervorzurufen, braucht man alsdann nur durch Zink und Salzsäure in der Flüssigkeit etwas Wasserstoff zu entwickeln.

Schüttelt man die Lösung eines Jodids, in welchem man vorher das Jod durch Chlorwasser in Freiheit gesetzt hat, mit Schwefelkohlenstoff, so färbt sich dieser violett; diese Reaction ist höchst empfindlich.

Jodide rufen in Lösungen von Mercurisalzen einen rothen Niederschlag hervor, Dieser Niederschlag ist im Ueberschuss des einen oder anderen Fällungsmittels löslich.

Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickeln die Jodide schön violette Dämpfe von Jod.

3) **Fluoride.** Fluorwasserstoffsäure und lösliche Fluoride werden durch Bariumsalze als weisses Bariumfluorid gefällt. Der Niederschlag löst sich, auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure.

Calciumnitrat giebt einen in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Erhitzt man ein Fluorid mit concentrirter Schwefelsäure und Kieselsäure, so entwickelt sich gasförmiges Siliciumfluorid, das mit Wasser einen gelatinösen Niederschlag von Kieselsäure giebt.

Unterwirft man ein Fluorid der Einwirkung kochender Schwefelsäure, so wird Fluorwasserstoffsäure frei, die Glas ätzt.

Anhang.

Zu pag. 6. Neuerdings hat Deville eine einleuchtende Erklärung der Massenwirkung gegeben. Die von ihm angestellten Versuche haben ihn zu der Annahme geführt, dass die Vorgänge bei der Zersetzung der Körper durch die Hitze denen analog sind, die man bei dem Verdampfen der Flüssigkeiten beobachtet. Wie eine Flüssigkeit bei ihrem Uebergang in den gasförmigen Zustand eine gewisse Wärmemenge zum Verschwinden bringt, gerade so bedarf eine Verbindung, um in ihre Elemente zerfallen zu können, genau so viel Wärme, als bei der Vereinigung der Elemente zu der Verbindung frei wurde.

Schon unter ihrer Siedetemperatur entweichen Dämpfe aus einer Flüssigkeit. Die Verdampfung hört aber auf, sobald die Spannkraft der bereits gebildeten Dämpfe dem Verdampfungsbestreben des übrigen Theils der Flüssigkeit das Gleichgewicht halten.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man bei den chemischen Zersetzungen. Erhitzt man einen zusammengesetzten Körper auf eine Temperatur, die zu seiner vollständigen Zersetzung unzureichend ist, so spaltet sich nur ein Theil desselben in seine Elemente und zwar nur ein verhältnissmässig geringer Bruchtheil der ganzen Menge. Die Spaltung scheint dann nicht weiter fortzuschreiten. Dieser Zustand des Gleichgewichts scheint dann einzutreten, wenn die fortschreitende Zersetzung genau durch die zugleich eintretende Rückbildung ausgeglichen wird.

Angenommen, man bringt Wasserdampf von 120^0 mit einem grossen Ueberschuss von Chlor zusammen, so wird eine kleine Menge Wasserstoff und Sauerstoff frei, der Wasserstoff wird dann das Bestreben haben, sich entweder mit dem Chlor oder mit dem Sauerstoff zu verbinden. Da aber die Sauerstoffmenge unter den gegebenen Bedingungen im Verhältniss zu der Chlormenge nur gering ist, so wird sich die grössere Menge Wasserstoffs mit dem Chlor verbinden. Der Vorgang wird sich immer von neuem wiederholen, es wird mehr Wasser zersetzt als zurückgebildet wird und zu einer gewissen Zeit

wird die grössere Menge Wassers in Chlorwasserstoffsäure umgewandelt worden sein.

Würde man dagegen Chlorwasserstoffsäure mit einer grossen Menge von Sauerstoff erhitzen, so würde sich der Sauerstoff im Verhältniss zum Chlor im Ueberschuss befinden. Desshalb würde sich die grössere Menge des bei der Spaltung der Chlorwasserstoffsäure frei gewordenen Wasserstoffs mit dem Sauerstoff verbinden, die Chlorwasserstoffsäure würde dann fast vollständig in Wasser umgewandelt werden. Die Erscheinungen gehen in letzterem Falle in umgekehrter Weise wie in ersterem Falle vor sich.

---

2) Zu pag. 219. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf phosphorige Säure hat Mentschutkin eine Verbindung erhalten, die sich von der unbekannten pyrophosphorigen Säure, welche die Formel

$$\left.\begin{matrix} PO''' \left\{\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right. \\ \quad O \\ PO''' \left\{\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}$$

haben würde, ableiten lässt, eine Verbindung, die einmal CH_3O für H enthält und die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} PO''' \left\{\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right. \\ \quad O \\ PO''' \left\{\begin{matrix} H \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}$$

besitzt.

Dieser Körper bildet sich nach folgender Gleichung:

$$2\left(PO'''\left\{\begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Phosphorige Säure. Acetylchlorid.

$$= \left.\begin{matrix} PO''' \left\{\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right. \\ \quad O \\ PO''' \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Acetopyrophosphorige Säure. Wasser. Chlorwasserstoffsäure.

Unterwirft man diese Acetopyrophosphorige Säure der Einwirkung oxydirender Mittel, so fixirt sie ein Molekül Sauerstoff und geht in Acetopyrophosphorsäure von der Formel

$$\left.\begin{matrix} PO''' \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \\ \quad O \\ PO''' \left\{\begin{matrix} OH \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}$$

über, d. h. in Pyrophosphorsäure, in der ein Wasserstoffatom durch Acetyl C_2H_3O

ersetzt ist. Diese Säure bildet wohlausgesprochene Salze. Da sich der Wasserstoff der Pyrophosphorsäure nach Vierteln ersetzen lässt, so muss diese Säure wenigstens vier Atome dieses Elementes enthalten. Ihre Formel nach alter Schreibweise würde daher nicht H_2PO_7, sondern $H_4P_2O_{14}$ sein, welche Formel nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise in $H_4P_2O_7$ übergeht.

---

3) Prout's Hypothese. Schon seit langer Zeit herrscht unter den Philosophen die Ansicht, dass es nur eine Art von Materie gäbe, und dass die zahlreichen, auf unsere Sinne einwirkenden Substanzen nur verschiedene Aeusserungen derselben wären, Aeusserungen, deren Verschiedenheit von dem verschiedenen Grade der Condensation dieser einheitlichen Substanz abhängig wäre. Diese Annahme hat auch in der Wissenschaft Eingang gefunden, da sie z. B. vollkommene Rechenschaft von der Thatsache giebt, dass alle Körper in gleicher Weise dem Gesetz der Schwere unterworfen sind, ebenso wie sie den von uns mit Recht oder Unrecht angenommenen Ideen über die Einfachheit der grossen Naturgesetze Rechnung trägt. Graham hat sogar bei seinen Betrachtungen über das Wesen der Materie vor noch nicht allzulanger Zeit die Ansicht ausgesprochen, dass die chemischen Atome aus einer Anhäufung von noch kleineren Partikeln als sie selbst gebildet würden, die unter sich identisch seien und welchen er den Namen Ultimaten giebt. Diese Ultimaten seien in steter Vibration begriffen, und die von einem Körper zum andern wechselnde Grösse dieser Vibrationen sei die Ursache der Verschiedenheiten, die sich bei den verschiedenen Körpern beobachten liessen.

Im Anfang dieses Jahrhunderts wollte Prout der Theorie von der Einheit der Materie einen experimentellen Beweis geben und stellte die Ansicht auf, dass die Atomgewichte aller Elemente genaue Multipla des Atomgewichtes des Wasserstoffs seien. Der Uebergang von dieser Ansicht zu der Ansicht, alle Körper als Polymere des Wasserstoffs zu betrachten, war nur ein Schritt.

Prout's Hypothese gehörte unter die Zahl derjenigen, deren Richtigkeit nicht leichter als ihre Falschheit zu beweisen war, besonders zu der Zeit, wo sie ausgesprochen wurde. Da das Atomgewicht des Wasserstoffs im Verhältniss zu dem der schweren Metalle sehr gering ist, liess sich kaum entscheiden, ob die beobachteten Unterschiede in der That solche, oder nur Beobachtungsfehler waren.

Mit der Vervollkommnung der analytischen Methoden verminderten sich die Ursachen der Ungewissheit, und es wurde bald klar,

dass die Hypothese von Prout in der Art, wie sie ausgesprochen wurde, nicht haltbar war.

Um die Hypothese mit Thatsachen in Einklang zu bringen, modificirte Dumas in einer 1859 erschienenen Abhandlung ihren Ausdruck in der Art, dass er sagte: Die Atomgewichte aller Körper seien genaue Multipla von dem eines unbekannten Körpers, dessen Atomgewicht viermal kleiner sei, als das des Wasserstoffs.

Da die Hypothese von Prout von der angenommenen Einheit unabhängig ist, und sie ebensogut, wie in Bezug auf Wasserstoff, so auch in Bezug auf einen nicht wirklich existirenden Körper gelten kann, fand obige Ansicht in der von Dumas ausgesprochenen Form bei den Anhängern der Einheit der Materie Anklang.

Nachdem die Abhandlung von Dumas die Frage zu Gunsten der Prout'schen Hypothese gelöst hatte, veröffentlichte Stas im Jahre 1860 Untersuchungen über das Atomgewicht des Stickstoffs, Chlors, Schwefels, Kaliums, Blei's und Silbers.

Das Resultat der mit ausserordentlicher Präcision ausgeführten Untersuchung war folgendes: Es giebt für die Atomgewichte der Elemente, welche sich zu Verbindungen vereinigen, durchaus keinen gemeinschaftlichen Nenner und Prout's Gesetz ist Illusion.

Gegen diesen Ausspruch wandte Marignac, der übrigens den Werth der neuen Versuche nicht nur nicht bestritt, sondern sogar auf ihre Genauigkeit weitere Annahmen begründete, Folgendes ein:

Wenn die Elemente in den stabilen chemischen Verbindungen nicht genau und unveränderlich in dem Verhältniss ihrer Atomgewichte verbunden sind, so geben alle, selbst die genauesten analytischen oder synthesischen Methoden dieses Verhältniss der Atomgewichte mit gleicher Ungenauigkeit an.

Hierdurch waren die Grundgesetze der Chemie in Frage gestellt; denn die Annahme von Atomen und Aequivalenten fusst auf dem Gesetz der multiplen Proportionen, welches Gesetz nicht als beschränktes, sondern als mathematisches anzusehen ist.

Marignac's Argumente waren nicht ohne Begründung. Die unveränderliche Zusammensetzung der sogenannten beständigen chemischen Verbindungen konnte zwar nach allen vorliegenden Analysen als bewiesen angesehen werden, bleiben aber die Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Elemente zu einer Verbindung zusammentreten, dieselben, wenn diese Elemente zu neuen Verbindungen zusammentreten?

Zu letzterer Annahme war man durch Anschauung gekommen, ohne für ihre Begründung strenge Beweise gesucht zu haben.

Zwar hatte Wenzel dieses Gesetz auf der Thatsache begründet, dass zwei sich fällende Salzlösungen neutral bleiben; aber die nur durch Reactionspapiere festgestellte Neutralität war gewiss kein hinreichend schlagender Beweis.

Stas hat in einer sehr bedeutungsvollen, der Brüsseler Akademie am 14. Juli 1865 eingereichten Abhandlung eine Reihe von Versuchen beschrieben, die er in der Absicht angestellt hat, um über die Anschauungen von Prout sowohl wie über die von Marignac Klarheit zu erhalten.

Zunächst zeigte er, indem er Silbernitrat mit Ammoniumchlorid, und zwar mit Ammoniumchlorid, das bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenem Druck dargestellt war, fällte, dass die Verbindungsverhältnisse, die zwischen dem Ammoniumchlorid und dem Silber bestehen, dieselben bleiben. Die Temperatur hat also auf die Zusammensetzung des Silberchlorids keinen Einfluss, ebensowenig wie die Temperatur oder der Druck auf das Ammoniumchlorid von Einfluss sind.

Auf diese Weise war die Beständigkeit in der Zusammensetzung stabiler Körper dargethan.

Stas hat auch die Unveränderlichkeit in den Gewichtsverhältnissen der zu chemischen Verbindungen zusammentretenden Elemente dargethan. Er hat sich überzeugt, dass Silberchlorat, Bromat oder Jodat unter dem Einfluss des Schwefeligsäureanhydrids in Silberchlorid, Bromid und Jodid übergehen, ohne dass auch nur das kleinste Theilchen Jod oder Silber frei wird. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn man annimmt, dass das Verhältniss des Silbers zum Haloid in den binären Verbindungen des Metalls ganz dasselbe ist, wie in den ternären, was zu beweisen war, denn wenn in den beiden Körpern AB und ABC das Verhältniss von A zu B nicht dasselbe ist, so kann ABC nur unter Verlust von einem Theil von A oder B in AB übergehen.

Nachdem Stas in beschriebener Weise die Richtigkeit des Fundamentalgesetzes der ganzen Chemie dargethan hatte, hat er auch mit grösster Sorgfalt die Atomgewichte einer gewissen Zahl von Körpern festgestellt. Er schlug zu diesem Zwecke ganz neue Wege ein, die sehr genaue Resultate geben. Er hat das Atomgewicht eines gegebenen Elementes stets aus den Verbindungen abgeleitet, die dieses Element mit mehreren verschiedenen Körpern bildet. Auf diese Weise konnte er die erhaltenen Zahlen unter einander controlliren und hat

damit zugleich einen zwar indirekten, aber nichtsdestoweniger sehr schlagenden Beweis von der Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse gegeben, in welchen die Elemente zusammentreten. Der beschränkte Raum erlaubt eine eingehendere Auseinanderlegung der Versuche nicht, wir geben nur deren Resultate.

Nimmt man den Sauerstoff willkürlich an zu . . . 16, so ist

das	Atomgewicht	des	Silbers	107.93
„	„	„	Stickstoffs . . .	14.044
„	„	„	Broms	79.952
„	„	„	Chlors	35.457
„	„	„	Jods	126.850
„	„	„	Lithiums . . .	7.022
„	„	„	Kaliums . . .	39.137
„	„	„	Natriums . . .	23.043.

Diese Zahlen sind mit denen im Einklang, welche sich aus den von Marignac im Jahre 1843 angestellten Versuchen ableiten lassen.

Diese Zahlen sind willkürlich auf Sauerstoff = 16 bezogen. Der Sauerstoff ist aber nach Stas nicht 16, wenn der Wasserstoff = 1 ist, sondern 15.96. Die Zahlen müssen also auf letzteres Gewicht umgerechnet werden und werden dann:

H = 1	Cl = 35.368
O = 15.960	J = 126.533
Ag = 107.660	Li = 7.004
Az = 14.009	K = 39.040
Br = 79.750	Na = 22.980.

Diese Zahlen widerlegen die Hypothese von Prout.

Ist diese Thatsache in Bezug auf die Ansicht von der Einheit der Materie zu beklagen? Durchaus nicht. Letztere Ansicht wird hierdurch gar nicht entkräfte. Nehmen wir z. B. an, dass die ein Atom bildenden Ultimaten ganz undenkbar klein wären, oder besser, dass z. B. H deren 1000, O 15960, Ag 107690 etc. hätte, so kann man auch unter Annahme der von Stas festgestellten Atomgewichte die Ansicht von der Einheit der Materie beibehalten. Uebrigens würde es auch von keiner grossen Bedeutung sein, wenn letztere Theorie abgeschafft werden müsste. Theorien sind da, um den Experimentator zu leiten, Thatsachen gehen ihnen aber vor; den Thatsachen muss man weichen — Thatsachen lassen sich nicht durch Argumente bekämpfen.

Ende des ersten Bandes.

Grundzüge der Chemie.

Inhalt.

I.

Allgemeiner Theil.

II.

Specieller Theil:

Die Elemente und ihre hauptsächlichsten Verbindungen.

Metalloide.

Metalle.

Alphabetisches Register.

Druck von G. Bernstein in Berlin.

Berichtigungen:

Auf den ersten Bogen ist: das Anhydrid für: der Anhydrid zu lesen.

Pag. 14 Zeile 29 von oben liess: Doppelspath statt Doppelspathen.

Pag. 152 Zeile 3 von oben liess: Schwefelsäure statt Schwefelwasserstoffsäure.

Pag. 230 Zeile 3 von unten liess: Antimonsäureanhydrid statt Antimonsäurenanhydrid.

Pag. 336 Zeile 11 von oben liess: Hg_2Cl_2 statt Hg_2Cl.



LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on
or before the date last stamped below.

C251 Naquet, A.J. 88175
N21s Grundzüge der
v.1 modernen Chemie.
1868

NAME	DATE DUE

